

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.



日 本 国 特 許 庁  
PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

Filed November 30, 2000  
Darryl Mexic  
(202) 293-7060  
3 of 9

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application:

1 9 9 9 年 1 1 月 3 0 日

RECEIVED

出 願 番 号  
Application Number:

平成 1 1 年 特 許 願 第 3 4 1 0 6 8 号 Technology Center 2600

MAY 1 0 2001

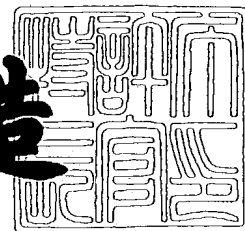
出 願 人  
Applicant (s):

富士写真フイルム株式会社

2 0 0 0 年 1 0 月 2 7 日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Patent Office

及 川 耕 造



出 証 番 号 出 証 特 2 0 0 0 - 3 0 8 8 8 3 7

【書類名】 特許願

【整理番号】 P-33581

【提出日】 平成11年11月30日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G03C 7/510

【発明者】

    【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

    【氏名】 野村 秀昭

【発明者】

    【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

    【氏名】 兵藤 知義

【発明者】

    【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

    【氏名】 石川 隆利

【特許出願人】

    【識別番号】 000005201

    【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】

    【識別番号】 100073874

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 萩野 平

    【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

    【識別番号】 100066429

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 深沢 敏男

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100093573

【弁理士】

【氏名又は名称】 添田 全一

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100105474

【弁理士】

【氏名又は名称】 本多 弘徳

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100090343

【弁理士】

【氏名又は名称】 栗宇 百合子

【電話番号】 03-5561-3990

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 008763

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9723355

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 カラー画像形成方法及びカラー画像形成装置

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 撮像済みハロゲン化銀カラー感光材料に現像処理を施し、得られた画像から画像情報を光電的に読み取り、読み取った画像情報を電氣的なデジタル画像情報に変換する画像形成方法において、（１）該画像情報が現像液を該感光材料に供給して加熱する現像処理であり、（２）該画像情報の読み取りが反射光を利用した第一画像情報の光電的読み取り及び透過光を利用した第二画像情報の光電的読み取りからなり、（３）読み取った該第一及び第二の画像情報を電氣的な青、緑、赤のデジタル画像情報に変換することを特徴とするカラー画像形成方法。

【請求項 2】 撮像済みハロゲン化銀カラー感光材料がポリエステルを主成分とする支持体を有することを特徴とする請求項 1 に記載のカラー画像形成方法。

【請求項 3】 第一及び第二の画像情報から変換して得られた電氣的な青、緑、赤のデジタル画像情報に画像処理を施し、画像処理されたデジタル画像情報をプリンターに出力することを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載のカラー画像形成方法。

【請求項 4】 第一画像情報が、感光材料の裏面側から反射光を読み取った裏面側感光層に記録された画像情報と感光材料の表面側から反射光を読み取った表面側感光層に記録された画像情報の 2 種類の画像情報からなることを特徴とする請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載のカラー画像形成方法。

【請求項 5】 感光材料に施す現像処理が黒白現像処理であり、第二画像情報が、感光材料の裏面側感光層、表面側感光層及び両感光層に挟まれた中間感光層の 3 層にそれぞれ記録された画像の重畳画像から読み取った画像情報であることを特徴とする請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項に記載のカラー画像形成方法。

【請求項 6】 撮影済みハロゲン化銀カラー感光材料を搬送する搬送手段と、該搬送手段上に配された現像処理手段と、現像された該感光材料上の画像から反射光を利用して第一画像情報を光電的に読み取る第一画像情報読み取り手段と

、透過光を利用して第二画像情報を光電的に読み取る第二画像情報読み取り手段とを有し、かつ該現像処理手段が、現像液を該感光材料に供給する手段と、供給された現像液を含んだ該感光材料を加熱する手段とを有することを特徴とするカラー画像形成装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、撮影済みのハロゲン化銀カラー感光材料から簡易かつ迅速にカラー画像を得る方法及びその装置に関する。より具体的には、撮影済みのハロゲン化銀カラー感光材料のラチチュードを維持し、かつ彩度に優れた画像が得られるカラー画像形成方法及びその装置に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

カラー写真市場では、撮影済みのカラー感光材料（以後カラーフィルムとも呼ぶ）を現像所で現像処理し、得られた画像を印画紙にプリントしてカラープリントを得るいわゆるカラーフィルム・ペーパーシステムが通常行われている。カラー写真市場に見られる近年の動向として、（１）現像サイトの分散化、すなわち写真店などの店頭からカラーフィルムを集めて現像し、できあがったカラープリントを写真店経由で顧客に渡す従来の集約型の大型現像所（大ラボ）から、店頭で顧客のフィルムを現像してその場でカラープリントを渡す店頭現像所（ミニラボ）への分散化の動きと、（２）デジタル写真画像の利用拡大、すなわち写真画像をデジタルに扱うデジタルミニラボの出現によって、撮影したフィルムの画像の電子画像化、さらには電子画像を通してのプリントサービスや光記録、磁気記録、光磁気記録、半導体素子記録などの各種画像メディアへの展開の機運が顕著となりつつある。しかしながら、上記（１）に関しては、ミニラボによる現像サイトの分散化によってカラーフィルムを顧客から受け取ってから出来上がりプリントを渡すまでの時間は著しく短縮されたことも事実であるが、なお少なくとも３０分程度を要し、その中でもフィルムの現像には１０分以上を要しているのが現状である。その上現像処理液を扱うので、メンテナンスに手間がかかり簡易化

の余地は少ない。また、上記（２）に関してはフィルム情報のデジタル化サービスには、時間がかかり（たとえば数日も）、またサービス拠点も限られていることが、マルチメディア展開の制約となっている。

## 【 0 0 0 3 】

このような状況にあるので、従来のカラーフィルム・ペーパーシステムに比較して、画像アクセスの面では格段に簡易で短時間であり、画像情報利用の面では、デジタル画像化とそれによる多様な画像メディアへの展開が可能であるような、凡用のカラーフィルムを用いる新たな画像形成システムの実現が望まれている。

## 【 0 0 0 4 】

このニーズにこたえる方法として国際公開公報 W O 9 8 / 1 9 2 1 6 及び 9 8 / 2 5 3 9 9 号では、カラーフィルムを黒白現像し、得られた画像を反射光と透過光で走査して読み取ったそれぞれの画像情報からカラー画像を構成させる方法が開示されている。この方法では、カラーフィルムを搬送させながら現像液と接触させ、そのまま順次走査読み取りを行うので、画像読み取り精度が不十分で、画像情報のノイズが大きいという問題をもっている。また、処理時間がかかり、処理性能の変動も大きい。

## 【 0 0 0 5 】

一方、特開平 6 - 2 6 6 0 6 6 号及び特開平 6 - 2 9 5 0 3 5 号では、カラーフィルム中に反射層を設けて読み取り精度の改善を図る改良方法が開示されている。しかしながら、開示された方法の実施のためには、市場に流通している凡用フィルムが適用できないという欠点をもっており、実用的ではない。

また、特開平 9 - 1 4 6 4 4 7 号、同 9 - 2 0 4 0 3 1 号公報には、現像主薬を内蔵したフィルムを加熱現像して得られた画像から走査読み取りによってデジタル画像情報を得る方法が開示されている。この方法は、迅速かつ単純化された現像処理という点では解決されているが、前記米国特許と同様に凡用フィルムが適用できないという欠点が解決されていない。

## 【 0 0 0 6 】

以上に述べたように、市販の撮影用カラーフィルムを用いて画像形成を行う方

法であり、簡易でかつ迅速にカラープリントも得られ、かつ画像情報のデジタルな取り扱いにも対応できて、各種の画像メディアへの展開が可能なカラー画像形成システムが、市場から求められていながら、十分にそれに応えていないのが現状である。

【 0 0 0 7 】

【発明が解決しようとする課題】

発明の目的は、以上に述べた市場の要請に応える手段を提示することである。すなわち、撮影済みカラーフィルムから色濁りの少ないデジタルカラー画像情報を簡易かつ短時間で得られるカラー画像形成方法を提示することである。

本発明の別の目的は、上記カラーフィルムから、カラープリントや光記録、磁気記録、半導体素子記録、光磁気記録などの各種画像記録メディアに簡単に出力できるカラー画像形成方法を提示することである。

【 0 0 0 8 】

【課題を解決するための手段】

本発明者たちは、上記の目的を達成するために現像処理の簡易迅速化と画像読み取り精度の向上の両面から鋭意検討の結果、以下の方法と装置によって発明の目的を達成することができた。すなわち、本発明は以下のとおりである。

【 0 0 0 9 】

1. 撮影済みハロゲン化銀カラー感光材料に現像処理を施し、得られた画像から画像情報を光電的に読み取り、読み取った画像情報を電氣的なデジタル画像情報に変換する画像形成方法において、(1) 該現像処理が現像液を該感光材料に供給して加熱する現像処理であり、(2) 該画像情報の読み取りが反射光を利用した第一画像情報の光電的読み取り及び透過光を利用した第二画像情報の光電的読み取りからなり、(3) 読み取った該第一及び第二の画像情報を電氣的な青、緑、赤のデジタル画像情報に変換することを特徴とするカラー画像形成方法。

【 0 0 1 0 】

2. 撮影済みハロゲン化銀カラー感光材料がポリエステルを主成分とする支持体を有することを特徴とする上記 1 に記載のカラー画像形成方法。

【 0 0 1 1 】



3. 第一及び第二の画像情報から変換して得られた電氣的な青、緑、赤のデジタル画像情報に画像処理を施し、画像処理されたデジタル画像情報をプリンターに出力することを特徴とする上記 1 又は 2 に記載のカラー画像形成方法。

み取った画像情報であることを特徴とする上記 1 ～ 4 のいずれか 1 項に記載のカラー画像形成方法。

【 0 0 1 2 】

7. 感光材料に施す現像処理がカラー現像処理であり、第一画像情報が、感光材料の裏面側から反射光を読み取った裏面側感光層に記録された画像情報又は表面側から反射光を読み取った表面側感光層に記録された画像情報のいずれか一方であり、第二画像情報が上記裏面側及び表面側の感光層に記録された画像のうち第一画像情報の読み取りが行われなかった画像から読み取った画像情報と中間感光層に記録された画像から読み取られた画像情報の 2 種類の画像情報からなることを特徴とする上記 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載のカラー画像形成方法。

【 0 0 1 3 】

8. 撮影済みハロゲン化銀カラー感光材料を搬送する搬送手段と、該搬送手段上に配された現像処理手段と、現像された該感光材料上の画像から反射光を利用して第一画像情報を光電的に読み取る第一画像情報読み取り手段と、透過光を利用して第二画像情報を光電的に読み取る第二画像情報読み取り手段とを有し、かつ該現像処理手段が、現像液を該感光材料に供給する手段と、供給された現像液を含んだ該感光材料を加熱する手段を有することを特徴とするカラー画像形成装置。

【 0 0 1 4 】

9. 撮影済みハロゲン化銀カラー感光材料を搬送する搬送手段と、該搬送手段上に配された現像処理手段と、現像された該感光材料上の画像から反射光を利用して第一画像情報を光電的に読み取る第一画像情報読み取り手段と、透過光を利用して第二画像情報を光電的に読み取る第二画像情報読み取り手段と、読み取った第一及び第二の画像情報を電氣的な青、緑、赤のデジタル画像情報に変換する演算処理部とを有し、かつ該現像処理手段が、現像液を該感光材料に供給する手段と、供給された現像液を含んだ該感光材料を加熱する手段とを有することを

特徴とする上記 8 に記載のカラー画像形成装置。

【0015】

10. 第一及び第二の画像情報読み取り手段の少なくともいずれか一つの前に感光材料の搬送手段上にリザーバーを設けてあり、該感光材料を画像情報読み取り手段の中で一時停止して複数回の画像情報読み取りを可能としたことを特徴とする上記 8 又は 9 に記載のカラー画像形成装置。

【0016】

本発明の特徴は、撮影済み感光材料の現像処理の全工程を行わず、現像工程だけを終えた段階で画像情報を電氣的に抽出して利用する簡易・迅速な画像アクセス手法の中に加熱現像という手段を取り入れて画像抽出の精度の向上と一層の迅速・簡易化を図ったことである。すなわち、(1) まず撮影済みハロゲン化銀カラー感光材料に現像処理を施して、表面側、裏面側及びそれらに挟まれた中間の 3 感光層のそれぞれ画像を形成させ、(2) ついで、画像スキャナーによって一つ以上の感光層の画像の画像要素を反射光を光電的に読み取って電氣的な画像情報(第一画像情報と呼ぶ)を得たのち、別の感光層を含む一つ以上の感光層の画像の画像要素を透過光を光電的に読み取って電氣的な画像情報(第二画像情報と呼ぶ)を得て、(3) 次いで、得られた第一及び第二の画像情報を演算処理して電氣的な青、緑、赤のデジタル画像情報を得る画像形成方法において、現像工程を現像液を感光材料に供給する工程と現像液を供給された感光材料を加熱する工程によって行うようにしたことである。

【0017】

この現像液の供給と現像液を供給された感光材料の加熱からなる現像工程を採用することによって、第一に現像の進行が被加熱時間に限られるので、現像条件調節が容易で、過現像やかぶりが抑制され適切な写真特性が得られること、外気温の影響が受けにくく性能が安定すること、第二に加熱によって画像層が乾燥して透明度が増加するので、読み取り精度を制約している透過光による画像読み取りの精度が向上すること、第三に現像液が加熱処理時以外は常温で保管されるために、経時安定性に優れ、結果として現像管理が簡単になること、また現像設備も簡単で低コストのものでよいことなどの利点を得られる。

また、もっとも重要な利点は、この現像方式では急速加熱と急速現像停止（処理液の乾燥による現像停止）が可能なので、銀塩感光材料の弱点とされる湿式現像でありながら、その弱点を解決した迅速性と乾式処理的操作を実現できることである。

#### 【0018】

画像情報の読み取りは、反射光の読み取り精度が高い表面側及び裏面側の両方又は少なくともその一方を第一画像情報として反射光で光電的に読み取り、少なくとも中間感光層は、加熱によって透明度の高い利点を活かして、透過光の読み取りによって光電的に精度高く読み取り、両読み取り情報を演算処理によって変換して電氣的な青、緑、赤のデジタル画像情報を得る方法であり、感光層の透明性が高いので、露光過度の画像情報に対しても、読み取り可能範囲が広がり、画像の彩度の改善（つまり色濁りの減少）される。この露光ラチチュードの拡大効果は、単焦点カメラで撮影するとき起こりがちな露出過度の画像の画質の救済にとくに効果大きい。

#### 【0019】

本発明を適用できるカラー感光材料にはとくに制約はなく、市中で凡用されている一般撮影用カラーフィルムのいずれをも用いることができるが、とくに現像のさいに急速高温現像に対する許容幅の大きなポリエステル支持体を有する感光材料が好ましい。また、ポリエステル支持体は、支持体厚みを薄くすることができるので、支持体に起因する読み取りノイズが減少する点でも有利である。ポリエステル支持体のなかでもポリエチレンナフタレートを支支持体とする感光材料、例えばAPSフィルムが好ましい。

#### 【0020】

本発明の画像形成方法では、読み取り画像情報から変換された青、緑、赤のデジタル画像情報を、直接あるいは磁気、光記録素子、半導体素子など任意の画像記録メディアを経てカラープリント、インクジェットプリント、感熱転写プリントなどの各種カラープリンターに出力するが、その際に画像処理を施して画像品質や画像利用性をさらに高めることができる。

#### 【0021】

画像情報の読み取りには、感光材料を搬送させながら、搬送方向に直角に配したラインセンサーによる走査読み取り方式でも、画像フレーム全体を同時に読み取るエリアセンサーを用いる読み取り方式でもよい。後者の場合には、画像読み取り中に読み取り部分のフィルムの搬送を一時停止できるように搬送部分にリザーバーを設けた装置が用いられる。また、リザーバーを設けることによって、例えば中間感光層に形成されたマゼンタ色素画像と支持体側の赤感光層に形成されたシアン色素画像をそれぞれ読み取りセンサーの感色性を変えて一つの画像読み取り装置で読み取ることもできる。

## 【 0 0 2 2 】

### 【発明の実施の形態】

以下に本発明の実施の形態について詳細に説明するが、その前に本発明で用いている用語について若干の説明を加えておく。

以下の本発明の画像形成方法の記述においては、本発明に用いる現像に対して、カラー写真市場において通常用いられている現像を標準現像と呼ぶこととする。カラー写真市場では、各現像所が各社の製品（カラー感光材料）を受け入れて世界的に実質的に共通な現像処理方法で現像処理する。例えば、カラーネガフィルム処方がCN 1 6系（富士写真フイルム（株）の指定処方）、C 4 1系（米国イーストマンコダック社の指定処方）、CN K 4系（コニカ（株）の指定処方）である。これらが、処理名（商品名）は異なっても、国際的な標準処理と考えられている。これが標準現像の内容である。

## 【 0 0 2 3 】

一般に「現像処理」には、撮影済みの感光材料を、現像し、像を固定し、安定な画像を得る一連の工程を指す広義の「現像処理」と、その中の現像工程を指す狭義の「現像処理」があるが、本発明では「現像処理」は、原則として後者すなわち狭義の「現像処理」を指す。広義の「現像処理」には、「カラーフィルムの現像処理」と記述することとするが、前後関係から明らかな場合には広義の「現像処理」も「現像処理」と呼ぶこともある。

さらに、以下の説明においては「現像処理」と「画像処理」という、内容の異なる2つの「処理」を、「処理」と呼ぶが、混乱を招くおそれのある場所では、

それぞれ「現像処理」、「画像処理」と区別して表現する。

【 0 0 2 4 】

さて、以上を前置きとしてつぎの順序で本発明の具体的な説明に入る。

1. 本発明の画像形成方法の工程の流れ
2. 現像処理
3. 画像の読み取り、デジタル画像情報への変換を含む画像処理
4. 本発明に用いるカラー感光材料及び関連する補足説明

【 0 0 2 5 】

1. 本発明の画像形成方法の工程の流れ

まず、本発明の方法の流れの概要を図によって説明する。図 1 は、本発明の方法の工程の流れを模式的に示したブロック図である。

図 1 において、フィルム処理及び画像読み取り部 1 1 0 は、現像部 1 1 1 と反射光を用いる第一画像情報読み取り部 1 1 2 A、1 1 2 B と透過光を用いる第二画像情報読み取り部 1 1 4 からなる。また、第一画像情報読み取り部 1 1 2 A、1 1 2 B と第二画像情報読み取り部 1 1 4 の位置関係は入れ替わって先に透過光で読んでもよい。カラーフィルム F は、画像形成装置に装填されてフィルム処理及び画像読み取り部 1 1 0 に搬送され、現像処理部 1 1 1 で現像処理が行われ、表面側、裏面側及びそれらに挟まれた中間の 3 感光層にそれぞれ画像が形成される。この現像処理部 1 1 1 は、現像液供給装置 D と加熱装置 H を有し、現像液供給装置 D ではカラーフィルム F に現像液が供給される。現像液を供給されたカラーフィルム F は加熱装置 H において加熱を受けて実質的に現像が開始される。加熱現像を終えたカラーフィルム F は、ついで、第一画像情報読み取り部 1 1 2 A、1 1 2 B に送られ、画像を構成する画像要素を反射光方式の画像スキャナー（図示しない）が光電的に読み取って第一画像情報が得られる。図 1 では第 1 画像情報読み取り部 1 1 2 は、フィルム F の表面側から画像を読み取る画像読み取り部 1 1 2 A と裏面側から読み取る画像世に取り部 1 1 2 B とを示しているが、必ずしも両面を読み取ることに限定されず、何れか一方の場合もある。第一画像情報の読み取り後のカラーフィルム F は、第二画像情報読み取り部 1 1 4 において透過光方式の画像スキャナー（図示しない）によって画像が光電的に読み取ら

れて第二画像情報が得られる。得られた第一及び第二の画像情報は、時系列的な電気信号の形で、画像処理部 1 2 0 に電送され、画像処理が行えるようにデジタル信号に変換されたのち、電氣的な青、緑、赤のデジタル画像情報に変換される。

上記の工程によって得られた電氣的なデジタル画像情報は、ついで任意のカラー画像の形成手段に適用してカラー画像を得ることができる。

#### 【 0 0 2 6 】

カラー画像形成手段としては、直接銀塩カラープリント、インクジェットプリント、感熱色素転写プリントなどのカラープリンターへ出力できるほか、ディスクやテープ形態の磁気、光、半導体素子などの各画像情報記録媒体へ保管したのちそれらからプリンターへ出力してもよく、したがってデジタル画像情報は、画像情報記録媒体と各形態のカラープリント（カラーコピー）との間で変換自在であることも本発明の優れた特徴である。

#### 【 0 0 2 7 】

本発明の画像形成方法では、カラーフィルムの現像処理としては、現像処理を施すのみでよいので、従来凡用の処理であれば現像処理に続いて行われる脱銀や安定浴などの後続処理を行う必要がなく、したがってカラーフィルムの処理工程は極めて簡易でかつ迅速であり、本発明の目的を満たすものである。

#### 【 0 0 2 8 】

また、本発明では、デジタル画像情報の形で画像が得られるので、現像後のカラーフィルムを保存する必要はないが、保存する必要がある場合には、現像処理済みのカラーフィルムの画像読み取りが終了した後に、漂白と定着処理あるいは漂白定着処理などの脱銀処理と安定浴処理を施して標準現像処理して得たカラーフィルムと同様の長期保存可能な現像済みフィルムを得ることもできる。

反射光を利用する第一画像情報の読み取りと透過光を利用する第二画像情報の読み取りには、いろいろの組み合わせ形態があり、目的に応じて好ましい形態を選択でき、また、その読み取り順序も任意に選択できるが、その詳細は後述する。

#### 【 0 0 2 9 】

## 2. 現像処理

本発明において、「感光材料に現像液を供給して加熱する現像処理」という意味は、供給される現像液の温度（通常、室内温度）では目的とする速さの現像進行は得られず、加熱によって実質的な現像が開始される形態の現像処理を指す。したがって高温の現像液を感光材料に適用するいわゆる高温現像ではない。この形態の現像進行を行わせるには、現像液を供給された感光層が加熱されたときの温度が供給される現像液の温度より少なくとも5℃以上、好ましくは10℃以上高い条件が選ばれる。

### 【0030】

具体的には次のような各方式で現像液の感光層への供給と現像液を供給された感光材料の加熱方法が例として挙げられるが、本発明の態様はこれらに限定されたものではない。

(1) 現像液を感光材料上に供給してから、現像液を吸収した感光材料を加熱する方式。

(2) 感光材料を加熱板上におく、温風暴露状態におく、あるいは熱線照射状態におくなどの被加熱状態にしておいて、加熱されていない現像液を感光材料面に供給し、供給されるとともに加熱現像が開始される方式。

(3) 感光材料を現像槽に浸漬し、小熱容量の場合はそのまま、そうでない場合は現像槽から取り出してから現像液を供給された感光材料を急加熱する。

(4) 感光材料の感光層側の面を現像液を吸蔵した現像処理シートと重ね合わせ、その状態で加熱する。

上記の態様に示されるように、現像液は現像開始までの間は高温度に曝されないで、現像液の劣化がなく、また扱いも容易であり、処理タンクなどの現像液保管容器中の空気酸化防止手段も簡単でよい。そのほか、現像液供給量で現像進行が制御され、加熱の終了で被画像部のかぶり生成が抑制されること、したがって現像進行の調節し易いこと、画像読み取り精度が高く、色にゴリの少ない画像品質が得られることなど前記した利点を得られる。

### 【0031】

始めに現像液の供給方式、すなわち現像処理の具体的な形態について説明し、

つぎに加熱の方式について説明する。

現像処理は、処理の方式や、その方法、条件を問わず、例えば浸漬現像、塗り付け現像、スプレー現像など公知のいずれの方法、方式でも用いることができる。

なかでも感光材料にしみ込むことが可能な量の処理液だけを感光材料に供給して処理する方式は廃液が出ないので好ましい。少量の液を供給する方法として、感光材料を処理液に浸漬したのち、スクイズローラーで余分の処理液を除去する方法がある。この方法としては特開平 9-15819 号、同 9-15820 号及び同 9-15822 号公報に記載されている方法が好ましい。処理液を供給する方法には特に制限はないが、塗り付け処理やスプレー処理を施すことが好ましい。

#### 【0032】

塗り付け処理としては、グラビア塗布、リバース塗布、ホッパー塗布、スリット塗布などの塗布現像方式など公知の方法が適用できる。また、処理液を担持した媒体を介して感光材料に実質的にしみ込ませるシート処理が好ましい方式の一つである。この方法には特登 2655337 号に記載の方法を挙げることができる。処理液を担持する媒体には、フェルト、織物、スリットや細孔を有する金属などを用いることができる。この中でも特開平 8-290088 号、同 8-290087 号、同 9-138493 号公報に記載されているスポンジなどによる処理液塗り付けの方法が好ましい。

その他の塗り付け処理の方法には、特開昭 59-18153 に記載のローラー塗布方法及びアイヤーバー塗布方法、特開昭 59-18354 に記載の吸水部材を用いて塗布を行う方法、あるいは特開昭 63-144, 354 号、同 63-144, 355 号、同 62-38, 460 号、特開平 3-210, 555 号等に記載の装置を用いても良い。

#### 【0033】

塗り付け処理は、処理液に粘性を付与しておくのが感光材料に必要な量の処理液の供給を確実に行える点で有利な場合が多く、その意味で粘性処理が好ましい態様である。処理液に粘性を付与する粘性剤としては、処理液に溶解しうる有機、



無機の高分子材料が用いられる。好ましい粘性付与剤には、ヒドロキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、セルロースアセテートフタレート、カルボキシメチルセルロース、カルボキシエチルセルロースなどの水溶性セルロース誘導体、でんぷんやデキストリン、アルギン酸、ペプチン、多糖類など種々の天然高分子、ガラクトース、サクロース、グルコースなどの糖類、ポリビニルアルコールやその部分鹼化体などのビニルアルコール類、ポリアクリレート、ポリメタアクリレート、ブチルメタアクリレートあるいはそれらの共重合体などの水溶性合成ポリマーなどが挙げられる。

塗り付け処理の好ましい塗り付け量は、現像液の濃度や感光材料の銀量によって異なるが、通常  $10 \sim 100 \text{ ml/m}^2$ 、好ましくは  $15 \sim 50 \text{ ml/m}^2$  である。

#### 【0034】

スプレー処理すなわち噴霧処理は、処理液を感光材料に噴霧することによって処理を行う方法で、処理液の噴霧量を感光材料に実質的にしみ込むことが可能な量だけに調節するのが容易であることが利点である。また、噴霧液量を必要供給液量以上として適用表面を流下する余分の現像液を循環させて再利用してもよい。処理液の噴霧方法、方式、ノズルの数や計上を問わず、また単一の可動ノズルを移動させながら噴霧しても、複数の固定ノズルを用いて噴霧してもよい。また、感光材料を固定してノズルを移動させながら噴霧しても、ノズルを固定して感光材料を移動させながら噴霧してもよい。このなかでも特開平 8-123001 号、同 9-160208 号、同 9-179272 号公報に記載されている処理液を噴射する複数のノズル孔が一定の間隔で感光材料又は処理部材の搬送方向と交差する方向に沿って直線状に並べられたノズルとこのノズルを搬送経路上の感光材料又は処理部材に向かって変移させるアクチュエーターとを有する処理液塗り付け装置によって処理液を噴霧する方法がとくに好ましい。

#### 【0035】

また、現像液を吸蔵したスポンジ層などの現像液担持層を支持体上に有するシート形態の現像シートあるいは、ロール形態の現像ウェッブも好ましく用いることができる。現像シートや現像ウェッブは、その現像液吸蔵層を感光材料の感光

層側と接触させた状態で重ね合わせて現像液を感光層に供給する。本発明では、両者を重ね合わせた状態で加熱を行うのが、好ましい実施形態である。

#### 【0036】

通常行われているように現像槽を設けて感光材料を浸漬する方法も用いることができる。この場合には、感光材料を現像槽から引き上げてから加熱を行う方法や、現像槽を現像液内容量が極端に少ない薄型タンク（シンタンクと呼ばれる）として現像槽ごと加熱する方法などの加熱手段と組み合わせられる。後者の場合には、現像液の熱容量が少ないので加熱が終わると急速に温度が低下して現像進行は停止する形式が好ましく、また、現像液は1回使用するごとに使い捨てとするのが好ましい。

#### 【0037】

次に加熱手段について説明する。加熱手段としては、公知の任意の方法、方式を選択できるが、①温風やスチームによる送風加熱方式、②赤外線などによる加熱方式、③ヒートローラーによる加熱のような接触電熱加熱方式、④マイクロ波照射のような電磁波加熱方式が好ましい。

#### 【0038】

送風加熱方式は、カラーフィルムの表面と必要により裏面にも温風やスチームをあてて加熱する方式であり、新鮮風が効率よく当たるようにノズル吹き出しなどのインピンジメント加熱が好ましい。とくに、セラミック温風ヒーターも好ましく用いられる。その場合の供給風量としては毎分  $4 \text{ m}^3 \sim 20 \text{ m}^3$  が好ましく、特に  $6 \text{ m}^3 \sim 10 \text{ m}^3$  が好ましい。セラミック温風ヒーターの加熱防止用サーモスタットは、伝熱によって動作させる方式が好ましく、取付け位置は、放熱フィンや伝熱部を通じて風下または風上に取りつけるのが好ましい。また、スチームをあてて加熱する方法も好ましい方法である。

送風温度は  $40 \sim 100^\circ\text{C}$ 、好ましくは  $50 \sim 90^\circ\text{C}$  である。

#### 【0039】

赤外線加熱方式はタングステンランプなどの近赤外線成分の多い電灯を用いたり、遠赤外線を放射するセラミックヒーターや電熱ヒーターによって非接触加熱を行う方式である。近赤外線ヒーターの波長は  $0.8 \mu\text{m} \sim 1.0 \text{ mm}$  の範囲で

あり、好ましくは遠赤外線ヒーター、とりわけ2500～25000nmの波長の熱線による加熱が好ましい。近赤外線又は遠赤外線を放射するヒーターの表面温度は50～300℃程度であり、カラーフィルムの表面の温度は40℃から100℃、好ましくは50℃から80℃で加熱するのがよい。

赤外線放射用の電熱ヒーターは、セラミックやニクロム線などの電熱抵抗体を棒状のまま用いる棒状（ストレート）型ヒーターや電熱棒が密に接するように折り曲げて平面状に配置した面放射式のヒーターが用いられる。また、板状のセラミックなどの電気抵抗体を用いたパネルヒーターを用いてもよい。

#### 【0040】

接触加熱方式では、加熱されたヒートローラーをカラーフィルムの表面又は裏面に圧着して加熱する方式で、ここで言うヒートローラーとは、中心部に外周部を加熱するための温度コントロール可能な熱源（例えば金属抵抗発熱体、ハロゲンランプなど）を装着した熱伝導性のよい金属（例えばアルミニウム、ステンレス、鉄、銅など）またはプラスチック素材（例えばベークライトなど）を用いたローラーで構成され、その最外周部がフィルムと接着せず、熱の分布を均一化する材料、たとえばテフロンまたはシリコンゴムなどによって被覆され外周が適度に加熱されている搬送ローラーである。例えば、直径が12～80mm、長さが30～110cmのものが好ましく用いられる。

又、ヒートローラーの表面温度は40～150℃であり、より好ましくは60～100℃である。ヒートローラーは、千鳥型の配置でも、対向型の配置でもよいが、特に対向型が好ましい。

なお、ヒートローラーをヒートドラムに変えた加熱ドラム現像も本発明に適用できるが、ドラムの径が大きいこととドラム1本で行われること以外はヒートローラー加熱方式と実質的な相違はないので、説明は省略する。

#### 【0041】

電磁波加熱方式は、マイクロ波加熱がもっぱら用いられる。マイクロ波の発振装置としては、マグネトロン、クライストロン、電子発振する進行波管などが用いられるが、とくにマグネトロンが本発明の目的には好ましく、発振周波数915又は2450MHz（メガヘルツ）、とくに2450MHz（メガヘルツ）の

マイクロ波加熱が適している。

カラーフィルムの表面のマイクロ波の分布を均一化するために、カラーフィルム又は発振源あるいはその両方を回転または移動させながら照射を行うのがよく、複数の発振源を配列してカラーフィルムが順次照射を受けながら搬送される方式をとることも好ましい。

#### 【0042】

上記の加熱方式はいずれも本発明に好ましく用いられるが、とくに送風加熱方式と赤外線加熱方式は非接触型であって汚れが付きにくく、かつメンテナンスが容易であるので好ましく、そのなかでもスチーム加熱方式と遠赤外線加熱方式が好ましい。また、これらを併用するのも好ましい方法である。

上記した各加熱方式は、2種類以上を併用して行うこともできて一層迅速で均一な乾燥を行うことができる。

#### 【0043】

以下に実際の加熱現象の例を示すが、本発明に用いられる加熱現象の形態は、これらの例に限定されるものではない。

図2は、粘性現像液のローラー塗布による供給と加熱ドラムによる接触加熱を組み合わせた例を示す構造概略図である。装置の構成と装置内のフィルムに対する現像作用とを併せて説明する。カラーフィルムFは、フィルム接合室200で搬送リーダーに接合されて送り出しフィルム検出部材203を経て矢じるしAの方向に搬送されて粘性液を入れた液槽（ギーサー）206で、感光層面（下側）をローラーにて現像液の塗布が行われる。一方、加熱の際にフィルム表面の急乾燥によって感光層の深さ方向の水分分布の不均一化を防ぐためのカバーフィルム174がカバーフィルムロール178から送り出されてローラー塗布されたフィルムFの塗布面を覆うように面同士が重ね合わされ、この状態で図示のように時計方向に加熱ドラム170を半周して、剥離用ローラー175に至る。この間フィルムFは加熱されて現像が行われ、蒸発が防がれているので、蒸発潜熱による熱損失がないので感光層の深さ方向に均一に加熱されて効果的に現像が進行する。剥離用ローラー175でカバーフィルムは巻き取りローラー180に巻き取られるとともに、カバーフィルムが剥がされて加熱ドラム170から離れたフィル

ムFは加熱が終わるので現像が停止すると同時に表面を通しての水分蒸発によって乾燥が始まる。次いでフィルムFは、ガイドローラー177によって第一画像情報読み取り部112A、112Bに送られて読み取り光源211RA及び／又は211RBと読み取りセンサー209RA／209RBによって反射画像がフィルムの両面から読み取られる。第一画像情報を読み取ったフィルムFは、第二画像情報読み取り部114に送られて読み取り光源211Tと読み取りセンサー209Tによって透過画像が読み取られる。本実施態様においては、ヒートドラムの表面温度は50～120℃であり、好ましい温度は80～100℃である。また、現像液は後に述べるように粘性化剤が添加され、かつ後に述べるような組成のカラー又は黒白現像液である。

#### 【0044】

図3は、現像処理ウェブを用いる本発明に用いるウェブ処理と接触加熱を組み合わせた例を示す構造概略図である。現像液を吸蔵した処理ウェブ174のロールが送り出しロール178に取り付けられており、カラーフィルムFがローラー186の間でエンドレス状に移動するベルトコンベア184によって矢印の方向に搬送され、図3下端部のローラーコーターで水塗布された後に処理ウェブと接すると同時に、板状電熱ヒーター182によって加熱され、現像が行われる。ベルトコンベア182はその両端のテンションローラー186によってフィルム搬送に適したテンションが与えられている。一方、電熱ヒーター182の両端のガイドローラー176のうち、入り口側のガイドローラー176は、処理ウェブとフィルムの感光層面との接触を行い、出口側のローラー176によってウェブフィルムはカラーフィルムからはぎ取られて巻き取りローラー180に巻き取られる。現像時間は電熱ヒーターとカラーフィルムが接している間に限られる。現像されたフィルムは、接触加熱部182を出て第一の画像情報読み取り部112A、112B次いで第二の画像情報読み取り部114に送られる。

#### 【0045】

以上述べた図3に示した処理ウェブとの接触加熱方式では、加熱板182の温度は、50～100℃、より好ましくは60～90℃である。

#### 【0046】

図4は、遠赤外線加熱とヒートローラー接触加熱を併用した別の加熱方式の構造概略図である。図4の加熱部に組み合わせられる現像液の供給部は、いずれの方法でもよく、ここでは加熱部の構造のみを示す。

現像液が供給されたカラーフィルムFは、複数のヒートローラ144を通過するが、ヒートローラ144のローラー対が搬送ローラを兼ねているのでフィルムFは、加熱室180のケーシング内を上方へ搬送されながら接触加熱が施される。さらに遠赤外線発生装置188とそれを取り囲むように配された金属反射板189によって電磁波加熱が加えられる。加熱室180は遮蔽板186によって加熱部187と状態調節チャンバー190に分けられている。フィルムFが搬送されてくる加熱部187の入り口には図示しない遮蔽板が、また加熱部187の上端には遮蔽板186が加熱部内の熱の逃散を抑制している。

加熱部187の入り口には温度センサ184が、出口には温度センサ185が配置されている。また、別の形態としては加熱部187の中は噴射孔1912から供給されるスチーム191により高温に保たれていることが現像を停止させないために好ましい。

#### 【0047】

加熱部187の上方遮蔽板186の上部の状態調節チャンバー190では、温風ノズル160から温風が送風されて、フィルムFに対して直角に吹き出されて、加熱された感光材料の状態調節を行う。温風ノズル160から吹き出される温風の一部は、図示しない送風口を経て加熱部187のなかに導かれて加熱部187の除湿を行う。温風ノズル160から吹き出される温風は、加熱部187のケーシングに設けられた図示しない外気導入孔から装置外の外気を吸引して供給されている。

#### 【0048】

加熱部187内には、フィルムFの搬送方向中央よりも上流側と入り口側に加熱部187内の温度を検出する温度センサ184が設けられている。この温度センサ（例えば、サーミスタ、熱伝対等）184は、図示しない制御装置に連結されており、制御装置は加熱部187の温度を設定温度に保つようにヒートローラ144と遠赤外線188の温度を制御する。

## 【 0 0 4 9 】

次に、本実施形態の加熱装置内の作用を説明する。第一画像読み取り部 1 1 2 A、1 1 2 B を経たフィルムは、搬送ローラ対によって加熱部 1 8 7 の入り口側に搬送される。加熱部 1 8 7 では、フィルム F は、搬送ローラを兼ねたヒートローラ対 1 4 4 により、上方へ搬送されながら接触加熱を受ける。入り口側ヒートローラ対の加熱温度は、下流側のヒートローラ対の加熱温度よりも高く設定することが好ましい。

## 【 0 0 5 0 】

また、フィルム F をヒータで加熱する場合、上記のようにヒートローラで接触加熱するとともに、遠赤外線ランプヒータ 1 8 8 の発する遠赤外線をフィルム F に照射しても加熱され、接触加熱とともに加熱が行われる。その後、フィルム F は遮蔽板 1 8 6 の上方の状態調節チャンバー 1 9 0 へ搬送され、チャンバー内の温風ノズル 1 6 0 からフィルム F に向けて吹き出される温風によって状態調節されてから、第 1 の画像読み取り部 1 1 2 A、1 1 2 B 続いて第 2 の画像読み取り部 1 1 4 へ搬送される。

## 【 0 0 5 1 】

上記の図 3 及び図 4 のいずれの場合も加熱過程でカラーフィルム表面は空気に接しており、したがって現像反応の進行を伴いながら、水分が減少し、乾燥状態に近づき、それとともに画像層の散乱が減少して透明性が増加して、透過光による読み取りに好都合な条件となる。反射光による読み取りは、乾燥によって不都合を生じることはなく、したがって加熱現像ののち、何らの付加的な処理を施すことなく第一及び第二の画像読み取りを行うことができる。

## 【 0 0 5 2 】

本実施形態では、フィルム F を迅速に効率的に加熱し、かつ加熱時間が終了すると余熱時間を残さないで急速に室温（環境温度）にもどさせることが可能である。また、上記の利点に加えて、高温加熱でありながら短時間加熱であるので、消費エネルギーの原単位の増加はなく、騒音やコストの増加等を招かない。

## 【 0 0 5 3 】

黒白現像液には、従来知られている現像主薬を用いることができる。現像主薬

としては、ジヒドロキシベンゼン類（例えばヒドロキノン、ヒドロキノンモノスルホネート、カテコール）、3-ピラゾリドン類（例えば1-フェニル-3-ピラゾリドン、1-フェニル-4-メチル-4-ヒドロキシメチル-3-ピラゾリドン、1-フェニル-4,4-ジヒドロキシメチル-3-ピラゾリドン）、アミノフェノール類（たとえばN-メチル-p-アミノフェノール、N-メチル-3-メチル-p-アミノフェノール、N-メチル-2-スルホアミノアミノフェノール）、アスコルビン酸やエリソルビン酸及びその異性体や誘導体、後述するカラー現像主薬にも用いるp-フェニレンジアミン類などを、単独もしくは組合せて用いることができる。これらの現像主薬は塩の形で用いる場合は、対塩としては硫酸塩、塩酸塩、リン酸塩、p-トルエンスルホン酸塩などの形が用いられる。これらの現像主薬の添加量は、現像液1リットル当たり $1 \times 10^{-5} \sim 2 \text{ mol/l}$ が好ましい。

#### 【0054】

黒白現像液には、必要により保恒剤を用いることができる。保恒剤としては亜硫酸塩や重亜硫酸塩が一般的に用いられる。これらの添加量は、 $0.01 \sim 1 \text{ mol/l}$ 、好ましくは $0.1 \sim 0.5 \text{ mol/l}$ である。また、アスコルビン酸も有効な保恒剤であり、好ましい添加量は、 $0.01 \text{ mol/l} \sim 0.5 \text{ mol/l}$ である。その他、ヒドロキシルアミン類、糖類、o-ヒドロキシケトン類、ヒドラジン類等も用いることができる。その場合の添加量は $0.1 \text{ mol/l}$ 以下である。

#### 【0055】

黒白現像液のpHは8～13が好ましく、最も好ましくはpH9～12である。pHを維持するために各種緩衝剤を用いることができる。好ましい緩衝剤は、炭酸塩、リン酸塩、ホウ酸塩、5-スルホサリチル酸塩、ヒドロキシ安息香酸塩、グリジン塩、N,N-ジメチルグリシン塩、ロイシン塩、ノルロイシン塩、グアニン塩、3,4-ジヒドロキシフェニルアラニン塩、アラニン塩、アミノ酪酸塩、バリン塩、リシン塩等をあげることができる。特に炭酸塩、ホウ酸塩、5-スルホサリチル酸塩の使用が上記pH領域を維持し、かつ、安価であるという点で好ましい。緩衝剤は、対塩としてNa、Kなどのアルカリ金属やアンモニウム



塩の形で用いられる。これらの緩衝剤は単独で使用しても良く、また、2種以上、併用使用しても良い。更に目的のpHを得るのに、酸及び／又はアルカリを添加しても良い。

酸としては無機・有機の水溶性の酸を用いることができる。例えば、硫酸、硝酸、塩酸、酢酸、プロピオン酸、アスコルビン酸等である。また、アルカリとしては各種水酸化物、アンモニウム塩を添加することができる。例えば水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、アンモニア水、トリエタノールアミン、ジエタノールアミン等をあげることができる。

#### 【0056】

黒白現像液には、現像促進剤としてハロゲン化銀溶剤を含有するのが好ましい。例えば、チオシアン塩、亜硫酸塩、チオ硫酸塩、2-メチルイミダゾール、特開昭57-63580号記載のチオエーテル系化合物等が好ましい。これらの化合物の添加量は0.005~0.5モル／リットル程度が好ましい。その他、現像促進剤として各種4級アミン類、ポリエチレンオキサイド類、1-フェニル-3-ピラゾリドン類、1級アミン類、N, N, N', N'-テトラメチル-p-フェニレンジアミン等をあげることができる。

#### 【0057】

本発明の黒白現像工程には現像カブリを防止する目的で種々のカブリ防止剤を添加してもよい。カブリ防止剤としては塩化ナトリウム、塩化カリウム、臭化カリウム、臭化ナトリウム、沃化カリウムの如きアルカリ金属ハロゲン化物及び有機カブリ防止剤が好ましい。有機カブリ防止剤としては、例えばベンゾトリアゾール、6-ニトロベンズイミダゾール、5-ニトロイソインダゾール、5-メチルベンゾトリアゾール、5-ニトロベンゾトリアゾール、5-クロロベンゾトリアゾール、2-チアゾリル-ベンズイミダゾール、2-チアゾリルメチル-ベンズイミダゾール、ヒドロキシアザインドリジンの如き含窒素ヘテロ環化合物及び1-フェニル-5-メルカプトテトラゾール、2-メルカプトベンゾイミダゾール、2-メルカプトベンゾチアゾールの如きメルカプト置換ヘテロ環化合物、さらにチオサリチル酸の如きメルカプト置換の芳香族化合物を使用することができる。これらのカブリ防止剤は、処理中にカラー反転感光材料中から溶出し、こ

これらの現像液中に蓄積するものを含む。

これらのうち、沃化物の添加濃度は  $5 \times 10^{-6} \sim 5 \times 10^{-4}$  モル/リットル程度である。また臭化物もカブリ防止に好ましく、好ましい濃度は 0.001 モル/リットル  $\sim$  0.1 モル/リットル、更に好ましくは 0.01  $\sim$  0.05 モル/リットル程度である。

#### 【0058】

更に、本発明の黒白現像液には、膨潤抑制剤（例えば硫酸ナトリウム、硫酸カリウム等の無機塩）や、硬水軟化剤を含有させることができる。

硬水軟化剤としては、アミノポリカルボン酸、アミノポリホスホン酸、ホスホノカルボン酸、有機無機ホスホン酸等、各種構造のものを用いることができる。以下に具体例を示すが、これらに限定されるものではない。

エチレンジアミン四酢酸、ニトリロ3酢酸、ヒドロキシエチルイミノジ酢酸、プロピレンジアミン四酢酸、ジエチレントリアミン五酢酸、トリエチレンテトラミン六酢酸、ニトリロ-N, N, N-トリメチレンホスホン酸、エチレンジアミン-N, N, N', N'-テトラメチレンホスホン酸、1-ヒドロキシエチリデン-1, 1-ジホスホン酸。これらの硬水軟化剤は2種以上併用しても良い。好ましい添加量は 0.1 g  $\sim$  20 g/リットル、より好ましくは、0.5 g  $\sim$  10 g/リットルである。

又、必要に応じてアルキルスルホン酸、アリアルスルホン酸、脂肪族カルボン酸、芳香族カルボン酸ポリアルキレンイミン等の各種界面活性剤を添加しても良い。

#### 【0059】

本発明における現像処理にカラー現像液を用いる場合は、発色現像液が用いられる。発色現像液は、芳香族第一級アミン系発色現像主薬を主成分とするアルカリ性水溶液である。この発色現像主薬としては、p-フェニレンジアミン系化合物が好ましく使用される。p-フェニレンジアミン系化合物の代表例として3-メチル-4-アミノ-N, N-ジエチルアニリン、3-メチル-4-アミノ-N-エチル-N-β-ヒドロキシエチルアニリン、3-メチル-4-アミノ-N-エチル-N-β-メタンスルホンアミドエチルアニリン、3-メチル-4-アミ

ノ-N-エチル-N-β-メトキシエチルアニリンおよびこれらの硫酸塩、塩酸塩、リン酸塩もしくはp-トルエンスルホン酸塩、テトラフェニルホウ酸塩、p-(t-オクチル)ベンゼンスルホン酸塩などが挙げられる。これらの現像主薬は必要により、2種以上併用しても良い。好ましい添加量は0.005モル/リットル～0.1モル/リットル好ましくは0.01モル/リットル～0.05モル/リットル程度である。

#### 【0060】

カラー現像液のpHは8～13の範囲が好ましく、最も好ましくはpH10.0～12.5である。このpHを維持するのに各種緩衝剤が用いられる。

カラー現像液には、黒白現像液の説明で前記した各種の緩衝剤を用いることができる。とくに5-スルホサリチル酸塩、四ホウ酸塩、ヒドロキシ安息香酸塩は、溶解性、pH10.0以上の高pH領域での緩衝能に優れ、カラー現像液に添加しても写真性能面への悪影響（ステインなど）がなく、安価であるといった利点を有しており、カラー現像液用の緩衝剤として好ましい。

該緩衝剤のカラー現像液への添加量も、黒白現像液の説明で前記した量が適切である。

#### 【0061】

また、カラー現像液には必要に応じて種々の現像促進剤を併用してもよい。

また、現像促進剤としては、米国特許第2648604号、特公昭44-9503号、米国特許第3171247号で代表される各種のピリジニウム化合物やその他のカチオニック化合物、フェノサフラニンのようなカチオン性色素、硝酸タリウムや硝酸カリウムの如き中性塩、特公昭44-9304号、米国特許第533990号、同第2531832号、同第2950970号、同第2577127号記載のポリエチレングリコールやその誘導体、ポリチオエーテル類などのノニオン性化合物、米国特許第3201242号記載のチオエーテル系化合物を使用してもよい。

#### 【0062】

また、必要に応じてベンジルアルコールやその溶剤であるジエチレングリコール、トリエタノールアミン、ジエタノールアミン等を用いることができる。但し

、環境負荷や液の溶解性、タールの発生等を考慮すると、これらの使用は、極力少ない方が好ましい。

【0063】

また、黑白現像液と同様のハロゲン化銀溶剤を含有することもできる。例えば、チオシアン酸塩、2-メチルイミダゾール、特開昭57-63580号記載のチオエーテル系化合物等が挙げられる。

【0064】

カラー現像液にはカブリ防止剤を通常添加するが、これも黑白現像液の説明で述べた説明が当てはまる。

【0065】

本発明に係わる発色現像液には、各種保恒剤を用いることができる。

代表的な保恒剤としては、ヒドロキシルアミン類と亜硫酸塩を用いることができる。これらの添加量は0～0.1モル/リットル程度である。

本発明に用いられるカラー現像液は、前記ヒドロキシルアミンや亜硫酸イオンに替えて有機保恒剤を含有することがより好ましい場合がある。

【0066】

ここで有機保恒剤とは、カラー感光材料の処理液へ添加することで、芳香族第一級アミンカラー現像主薬の劣化速度を減じる有機化合物全般を指す。即ち、カラー現像主薬の空気などによる酸化を防止する機能を有する有機化合物類であるが、中でもヒドロキシルアミン誘導体（ヒドロキシルアミンを除く。）、ヒドロキサム酸類、ヒドラジン類、ヒドラジド類、フェノール類、 $\alpha$ -ヒドロキシケトン類、 $\alpha$ -アミノケトン類、糖類、モノアミン類、ジアミン類、ポリアミン類、四級アンモニウム塩類、ニトロキシラジカル類、アルコール類、オキシム類、ジアミド化合物類、縮環式アミン類などが特に有効な有機保恒剤である。特開平1-186939号や同1-187557号に記載されたようなアミン類、特開昭54-3532号記載のアルカノールアミン類、特開昭56-94349号記載のポリエチレンイミン類、米国特許第3,746,544号等記載の芳香族ポリヒドロキシ化合物等を必要に応じて用いても良い。特にトリエタノールアミンのようなアルカノールアミン類、N,N-ジエチルヒドロキシルアミンやN,N-

ジ（スルホエチル）ヒドロキシルアミンのようなジアルキルヒドロキシルアミン、N，N-ビス（カルボキシメチル）ヒドラジンのようなヒドラジン誘導体（ヒドラジンを除く。）あるいはカテコール-3，5-ジスルホン酸ソーダに代表される芳香族ポリヒドロキシ化合物の添加が好ましい。

#### 【0067】

これらの有機保恒剤の添加量は、好ましくは0.02モル/リットル～0.5モル/リットルより好ましくは0.05モル/リットル～0.2モル/リットル程度であり必要により2種以上併用しても良い。

#### 【0068】

その他、本発明に係わる発色現像液には、ジエチレングリコール、トリエチレングリコールのような有機溶剤；色素形成カプラー；シトラジン酸、J酸、H酸のような競争カプラー；ナトリウムボロンハイドライドのような造核剤；1-フェニル-3-ピラゾリドンのような補助現像薬；黒白現像液の項に記載したキレート剤（硬水軟化剤）及び黒白現像液の項に記載した界面活性剤を含有することができる。

#### 【0069】

現像処理時間は、黒白現像では3秒～1分、好ましくは5秒～60秒であり、発色現像では5秒～2分、好ましくは10秒～2分である。処理温度は個々の実施態様については、すでに述べたが、本方式の一般的な加熱現像温度の範囲としては、20～100℃、好ましくは33～90℃である。

以上で現像処理の説明を終わり、つぎに画像情報の読み取りと読み取った情報の画像処理について述べる。

#### 【0070】

### 3. 画像の読み取り、デジタル画像情報への変換を含む画像処理

反射光による読み取りと透過光による読み取りを各感光層に適用する本発明に含まれる状態について説明する。画像の内容の読み取りは、3感光層の画像情報が読み取れる態様であれば、いずれの形態であってもよいが、その中でも、下記の形態が好ましい。

#### 【0071】

①現像処理を黑白現像で行い、第一画像情報としては感光材料の表面側から反射光で読み取って得られる表面側感光層に記録された画像情報と裏面側から反射光で読み取って得られる裏面側感光層に記録された画像情報の２種類の画像情報であり、全感光層に含まれる画像情報を第二画像情報として透過光で同時に読み取る方式。この方式は、感光材料の表面側及び裏面側の感光層に記録された画像情報が反射光による読み取りの精度が高いことを利用したものである。現像処理液が、高活性で安定であり、かつメンテナンスが比較的容易であることも有利である。

【 0 0 7 2 】

②上記の読み取り方式で、現像処理をカラー現像液で行う方式。この場合は、第二画像情報の読み取り用のセンサーを、中間感光層に記録された色画像（通常マゼンタ）に合わせて行い、中間感光層画像の画像情報を選択的に抽出できるので各画像情報間の分離がよくなり、彩度の高い画像特性が得られる。

【 0 0 7 3 】

③感光材料に施す現像処理がカラー現像処理であり、第一画像情報の読み取りが、反射光を用いた感光材料の表面側又は裏面側感光層のいずれか一方であり、第二画像情報の読み取りが、感光材料の表面側又は裏面側感光層の他方と、中間感光層に記録された画像から透過光で読み取って得られる２つの画像情報である方式。カラー現像液を用いることにより、透過光読み取りセンサをそれぞれの色画像に合わせることができ、画像情報間の分離性が利点である。

【 0 0 7 4 】

④第一画像情報あるいは第二画像情報の読み取りが、複数の感光層の画像情報である場合に、それぞれ同一の画像読み取り装置を反復して用いてもよく、また専用の画像読み取り装置を備えて読み取りを行ってもよい。

【 0 0 7 5 】

以下、先の図 1 に示した第一画像読み取り部 1 1 2 A、1 1 2 B 及び第二画像読み取り部 1 1 4 について黑白現像されたフィルムの画像読み取りを例に説明する。第一画像読み取り部 1 1 2 A、1 1 2 B は、反射光を用いた画像スキャナにより画像を読み取るもの（反射型画像読み取り）であり、第二画像読み取り部

114は、透過光を用いた画像スキャナにより画像を読み取るもの（透過型画像読み取り）である。反射型画像読み取り及び透過型画像読み取りは、以下の方法で行うことができる。すなわち、受光素子を一次元に並べたラインCCDを使用して現像済みフィルム上の画像を副走査しながら画像の濃度を読み取ってラインCCDにより電気信号に変換するラインCCD-走査方式、及びエリアCCDを使用して二次元のまま画像の濃度を読み取ってエリアCCDからの電氣的走査によって時系列的に並べ替えた電気信号に変換するエリアCCD方式を採用することができる。

なお、第一画像情報読み取り部112A、112Bと第2画像情報読み取り部114との位置関係は、図1に示した場合と逆であってもよい。すなわち、第一画像情報読み取り部112A、112Bの上流に第二画像情報読み取り部114を配置するようにしてもよい。

#### 【0076】

図5は第一画像情報読み取り部112を構成する第一画像情報読み取り部112A、112Bの概略構成を示している。なお、ここでは、第一画像情報読み取り部112が、フィルムFの表裏いずれか一方側からの反射光で画像を光電的に読み取り、第一画像情報が1種類である場合について説明する。従って、フィルムFの表裏側からの反射光で画像を光電的に読み取り、第一画像情報を2種類とする場合は、図示読み取り光学系をフィルムFの表裏側に設ければよい。図5に示されるように、第一画像情報読み取り部112は、フィルムFの表側（乳剤側）に光を照射し反射した光を検出することにより、カラー画像を光電的に読み取り可能に構成されており、これにより第一画像情報を得る。第一画像情報読み取り部112は、乳剤側において、光源11、光源11から発せられてフィルムFの表面で反射した光を反射するミラー12、光量を調整可能な光量調整ユニット14、反射光を光電的に検知するCCDエリアセンサ15、反射光をエリアセンサ上に結像させるレンズ16を有する。

#### 【0077】

フィルムFは、一般的なカラーネガフィルムで説明すると、支持体側から赤、緑、青の各色感光性層を備えており、光源11は青色感光性層を照射し、CCD

エリアセンサ 1 5 は青色感光性層の反射光を受ける。従って、第一画像情報は、主に青の画像情報を含む。ここで、「主に」としたのは、反射光には、単色の画像情報のみならず、光強度及び層厚によっては、隣接する層の画像情報を含む場合があるからである。

#### 【 0 0 7 8 】

第一画像情報読み取り部 1 1 2 で得られた第一画像情報は、図 1 に示した画像処理部 1 2 0 に供給される。画像処理部 1 2 0 は、第一画像情報をデジタル変換する画像処理部 1 2 0 a、及び後述する第二画像情報をデジタル信号に変換する画像処理部 1 2 0 c で構成される。なお、フィルム F の表裏側で 2 回の反射読み取りを実行する場合は、さらに、第一画像情報の他方をデジタル変換する画像処理部を追加する。画像処理部 1 2 0 a は、CCD エリアセンサ 1 5 により光電的に検出し、生成された画像信号を増幅する増幅器 1 7、画像信号をデジタル化する A/D 変換器 1 8、A/D 変換器 1 8 によりデジタル化された信号に対して、画素毎に感度のバラツキや暗電流の補正処理を施す CCD 補正手段 1 9、画像データを濃度データに変換するログ変換器 2 0、インターフェース 2 1 を有しており、CPU 2 6 により制御される。

#### 【 0 0 7 9 】

図 6 は第二画像情報読み取り部 1 1 4 の概略構成を示している。図 6 に示すように、第二画像情報読み取り部 1 1 4 は、第一画像情報読み取り部 1 1 2 A、1 1 2 B の下流に設けられ、フィルム F に光を照射してフィルムを透過した光を検出することにより、カラー画像を光電的に読み取り可能に構成されており、フィルム F の裏側に配置された光源 3 1、光源 3 1 から発せられてフィルム F を透過した光を反射する反射ミラー 3 2、光量を調整可能な光量調整ユニット 3 4、透過光を光電的に検知する CCD エリアセンサ 3 5、透過光をエリアセンサ上に結像させるレンズ 3 6 を有する。なお、光源 3 1 をフィルム F の表側に配置し、表側から透過した光を検出するようにしても良い。光源 3 1 はフィルム F を表側から照射もする場合には、CCD エリアセンサ 3 5 は各色感光性層の透過光を受ける。従って、第二画像情報には、赤、緑、青の画像情報が重畳されている。

#### 【 0 0 8 0 】



第二画像情報読み取り部 1 1 4 で得られた第二画像情報は、画像処理部 1 2 0 c に供給される。画像処理部 1 2 0 c は、CCD エリアセンサ 3 5 により光電的に検出され、生成された画像信号を増幅する増幅器 3 7、画像信号をデジタル化する A/D 変換器 3 8、A/D 変換器 3 8 によりデジタル化された信号に対して、画素毎に感度のバラツキや暗電流の補正処理を施す CCD 補正手段 3 9、画像データを濃度データに変換するログ変換器 4 0、インターフェース 4 1 を有しており、CPU 4 6 により制御される。

#### 【0081】

第一及び第二画像情報読み取り部 1 1 2 A、1 1 2 B 及び 1 1 4 において、フィルム F はフィルム面が光軸と直交するように搬送され、所定の位置で停止し、コマ画像が読み取られると画像コマピッチ分搬送される。

#### 【0082】

第一及び第二画像情報読み取り部 1 1 2 A、1 1 2 B 及び 1 1 4 におけるエリア CCD は、光を検出する複数の画素がフィルム F の長手方向及び幅方向に沿って平面的に並べられており、全画素が受光した光に応じて電荷を蓄積する機能を有しており、コマ画像（2 次元）を電氣的に読み取ることができる。なお、今までエリア CCD での説明を中心に行ってきたが、エリア CCD の部分をエリア CCD の代わりにライン CCD を用いることができる。ライン CCD を用いるときは、フィルム F を画像コマピッチで搬送する必要はなく、連続的に搬送しても良い。ライン CCD は、光を検出する複数の画素がフィルム F の幅方向に沿って直線的に並べられており、線画素が受光した光に応じて電荷を蓄積する機能を有しており、ライン画像（1 次元）を電氣的に読み取る。

#### 【0083】

第一及び第二画像情報読み取り部 1 1 2 A、1 1 2 B 及び 1 1 4 において適用可能な光源としては、タングステン、蛍光灯、発光ダイオード、レーザ光が挙げられる。特に、第一画像情報読み取り部 1 1 2 A、1 1 2 B に用いられる光源 1 1 としては、赤外光が好ましく、また、第二画像情報読み取り部 1 1 4 に用いられる光源 3 1 としては赤外光又はレーザ光が好ましい。赤外光の波長は、800 nm から 1200 nm、好ましくは 850 nm から 1100 nm である。

## 【 0 0 8 4 】

なお、第一画像情報読み取り部 1 1 2 A、1 1 2 Bにおいて、フィルム F の表裏側で画像情報を読み取る場合、フィルム F の表裏側に配置される光源を交互に点灯するように制御してフィルム F の裏側及び表側に交互に光を照射する。対応する CCD エリアセンサは、各光源の点灯に同期して作動し、かつ反対側の光源の光を受光しないように作動する。さらに、各光源の波長をそれぞれ異ならせ、対応する CCD エリアセンサを、対応する光源の波長に感応させるようにしても良い。この場合、CCD エリアセンサが反対側の光を感応することがないため、光源 1 1、3 1 を同時に点灯させてフィルム F を撮像することが可能となる。

## 【 0 0 8 5 】

先の図 1 に示した構成では、第 1 画像情報読み取る部 1 1 2 A、1 1 2 B、第二画像情報読み取り部 1 1 4 において、複数の光源を設け、異なるフィルム位置の画像を読み取る場合を示しているが、特に白黒現像においては、赤外光を発する単一の光源により、反射光及び透過光を得、光電的にフィルム F の画像を読み取るようにすることもできる。この場合、フィルム F に対して、光源と同一側に反射光を読み取る CCD センサを設け、フィルム F を介して該光源と対向する位置に透過光を読み取る CCD センサを設ける。そして、光源の点灯に同期して 2 つの CCD センサを同時に作動させてフィルム F の画像を読み取る。

## 【 0 0 8 6 】

第一及び第二画像情報読み取り部 1 1 2 A、1 1 2 B 及び 1 1 4 で読み取られた第一及び第二画像情報は、画像生成部 6 0 に入力される。

図 7 は画像生成部 6 0 の構成を示しており、第一画像情報を記憶するメモリ 6 1、第二画像情報を記憶するメモリ 6 3、第一画像情報が含む赤、青の画像情報及び第二画像情報が含む赤、緑、青の画像情報を公知の線形変換により所定係数で重み付けする線形変換部 6 4、重み付けされた結果に基づいて加算処理し、赤、緑、青の単色の画像情報を分離導出する加算部 6 5 を有する。画像生成部 6 0 で得られた各色のデジタル画像データは、デジタル画像処理部 7 0 へ出力される。

## 【 0 0 8 7 】

図 8 はデジタル画像処理部 7 0 の概略構成を示している。デジタル画像処理部 7 0 は、デジタルカメラ 7 1 等の撮影により得られた画像データが入力可能であり、透過原稿、反射原稿等をスキャナ 7 2 で読み取ることで得られた画像データ、コンピュータ等で生成された後、記録媒体に記憶されることによりフロッピディスクドライブ 7 3、MOドライブ又は CDドライブ 7 4 を介して入力される画像データ及びモデム 7 5 を介して通信によって入力される画像データ（画像ファイルデータ）等の読み込みも可能となっている。

#### 【 0 0 8 8 】

デジタル画像処理部 7 0 は、入力されたデジタル画像データをメモリ 7 6 に記憶し、色階調処理部 7 7、ハイパー処理部 7 8、ハイパーシャープネス処理部 7 9 等で各種の補正等の画像処理を行って、記録用画像データとして図示しないプリンターへ出力する。この画像操作によって現像されたオリジナル画像や、読み取った画像の画質が劣る場合でも、階調や彩度の画像修正が施される。また、デジタル画像処理部 7 0 は、デジタル画像処理を行った画像データを画像ファイルデータとして記憶媒体（例えば、FD、MO、CD）に記憶して外部へ出力したり、通信回線を介して外部へ出力することも可能となっている。

#### 【 0 0 8 9 】

さらに、入力装置としてキーボード 7 0 K 及びモニタ 7 0 M を備えており、モニタ 7 0 M の表示を見ながら、キーボード 7 0 K のキー操作によって画像の取り込み、種々の画像処理が可能となっている。

#### 【 0 0 9 0 】

なお、上述の画像読み取りは、第一画像情報読み取り部 1 1 2 A、1 1 2 B において表側から 1 回の反射読み取り、及び第二画像情報読み取り部 1 1 4 において 1 回の透過読み取りによりフィルム F の画像読み取りを行う場合について説明した。この方式は、黑白現像及びカラー現像のいずれにも適用可能である。黑白現像においては、得られた信号の SN 比が悪くなるが、第一画像情報読み取り部 1 1 2 A、1 1 2 B でフィルム F の表裏側から 2 回の反射読み取りを行うことにより補償可能である。

#### 【 0 0 9 1 】

その他、特にカラー現像されたフィルムの画像を読み取る場合は、第二画像情報読み取り部 114 において、所望色の感光性層の濃度情報を得るように光源 31 の波長を制御することにより、表裏何れか一方及び中間性層に記録された色画像を選択的に抽出することができる。

#### 【0092】

この場合、第一画像情報読み取り部 112A、112B において、フィルム F の支持体側にある赤の感光層が担持する画像情報を読み取った場合は、第二画像情報読み取り部 114 において、1 回目は表側に位置する青の感光層に担持された画像情報を読み取るように光源の波長を設定し、2 回目は中間に位置する緑の感光層に担持された画像情報を読み取るように光源の波長を設定する。従って、第一画像情報は赤の画像情報を含み、第二画像情報は青及び緑の画像情報を含む。

又は、第一画像情報読み取り部 112A、112B において、フィルム F の表側にある青の感光層が担持する画像情報を読み取った場合は、第二画像情報読み取り部 114 において、1 回目は支持体側に位置する赤の感光層に担持された画像情報を読み取るように光源の波長を設定し、2 回目は中間に位置する緑の感光層に担持された画像情報を読み取るように光源の波長を設定する。従って、第一画像情報は青の画像情報を含み、第二画像情報は赤及び緑の画像情報を含む。

#### 【0093】

### 4. 本発明に用いる感光材料及びそれに関連する補足説明

#### (1) 感光材料

本発明に用いる感光材料は、発明の目的と背景に関連して前記したように写真市場で凡用されている撮影用カラー写真感光材料であり、この感光材料は支持体上に少なくとも 1 層の感光性層が設けられている。典型的な例としては、支持体上に、実質的に感色性は同じであるが感光度の異なる複数のハロゲン化銀乳剤層から成る感光性層を少なくとも 1 つ有するハロゲン化銀写真感光材料である。該感光性層は青色光、緑色光、および赤色光の何れかに感色性を有する単位感光性層であり、多層ハロゲン化銀カラー写真感光材料においては、一般に単位感光性層の配列が、支持体側から順に赤感色性層、緑感色性層、青感色性の順に設置さ

れる。しかし、目的に応じて上記設置順が逆であっても、また同一感色性層中に異なる感光性層が挟まれたような設置順をもとり得る。上記のハロゲン化銀感光性層の間および最上層、最下層には非感光性層を設けてもよい。これらには、後述のカプラー、D I R化合物、混色防止剤等が含まれていてもよい。各単位感光性層を構成する複数のハロゲン化銀乳剤層は、DE 1,121,470あるいはGB 923,045に記載されているように高感度乳剤層、低感度乳剤層の2層を、支持体に向かって順次感光度が低くなる様に配列するのが好ましい。また、特開昭57-112751、同62-200350、同62-206541、62-206543に記載されているように支持体より離れた側に低感度乳剤層、支持体に近い側に高感度乳剤層を設置してもよい。

#### 【0094】

具体例として支持体から最も遠い側から、低感度青感光性層(BL)／高感度青感光性層(BH)／高感度緑感光性層(GH)／低感度緑感光性層(GL)／高感度赤感光性層(RH)／低感度赤感光性層(RL)の順、またはBH／BL／GL／GH／RH／RLの順、またはBH／BL／GH／GL／RL／RHの順等に設置することができる。

また特公昭 55-34932 公報に記載されているように、支持体から最も遠い側から青感光性層／GH／RH／GL／RLの順に配列することもできる。また特開昭56-25738、同62-63936に記載されているように、支持体から最も遠い側から青感光性層／GL／RL／GH／RHの順に配列することもできる。

#### 【0095】

また特公昭49-15495に記載されているように上層を最も感光度の高いハロゲン化銀乳剤層、中層をそれよりも低い感光度のハロゲン化銀乳剤層、下層を中層よりも更に感光度の低いハロゲン化銀乳剤層を配置し、支持体に向かって感光度が順次低められた感光度の異なる3層から構成される配列が挙げられる。このような感光度の異なる3層から構成される場合でも、特開昭59-202464に記載されているように、同一感色性層中において支持体より離れた側から中感度乳剤層／高感度乳剤層／低感度乳剤層の順に配置されてもよい。

その他、高感度乳剤層／低感度乳剤層／中感度乳剤層、あるいは低感度乳剤層／中感度乳剤層／高感度乳剤層の順に配置されていてもよい。また、4層以上の場合にも、上記の如く配列を変えてよい。

## 【0096】

色再現性を改良するために、US 4,663,271、同 4,705,744、同 4,707,436、特開昭62-160448、同63- 89850 の明細書に記載の、BL, GL, RLなどの主感光層と分光感度分布が異なる重層効果のドナー層 (CL) を主感光層に隣接もしくは近接して配置することが好ましい。

## 【0097】

本発明に用いられる好ましいハロゲン化銀は約30モル%以下のヨウ化銀を含む、ヨウ臭化銀、ヨウ塩化銀、もしくはヨウ塩臭化銀である。特に好ましいのは約2モル%から約10モル%までのヨウ化銀を含むヨウ臭化銀もしくはヨウ塩臭化銀である。

## 【0098】

写真乳剤中のハロゲン化銀粒子は、立方体、八面体、十四面体のような規則的な結晶を有するもの、球状、板状のような変則的な結晶形を有するもの、双晶面などの結晶欠陥を有するもの、あるいはそれらの複合形でもよい。

ハロゲン化銀の粒径は、約  $0.2\mu\text{m}$  以下の微粒子でも投影面積直径が約  $10\mu\text{m}$  に至るまでの大サイズ粒子でもよく、多分散乳剤でも単分散乳剤でもよい。

## 【0099】

本発明に使用できるハロゲン化銀写真乳剤は、例えばリサーチ・ディスクロージャー (以下、RDと略す) No.17643 (1978年12月), 22 ~23頁, “I. 乳剤製造 (Emulsion preparation and types) ”、および同No.18716 (1979年11月), 648頁、同No.307105 (1989年11月), 863 ~865 頁、およびグラフキデ著「写真の物理と化学」、ポールモンテル社刊 (P. Glafkides, Chimie et Physique Photographiques, Paul Montel, 1967)、ダフィン著「写真乳剤化学」、フォーカルプレス社刊 (G.F. Duffin, Photographic Emulsion Chemistry, Focal Press, 1966)、ゼリクマンら著「写真乳剤の製造と塗布」、フォーカルプレス社刊 (V. L. Zelikman, et al., Making and Coating Photographic Emulsion, Focal Press, 1964)などに記載された方法を用いて調製することができる。

US 3,574,628、同 3,655,394およびGB 1,413,748に記載された単分散乳剤も好ましい。

## 【0 1 0 0】

また、アスペクト比が約3以上であるような平板状粒子も本発明に使用できる。平板状粒子は、ガトフ著、フォトグラフィック・サイエンス・アンド・エンジニアリング (Gutoff, Photographic Science and Engineering)、第14巻 248～257頁 (1970年) ; US 4,434,226、同 4,414,310、同 4,433,048、同 4,439,520 およびGB 2,112,157に記載の方法により簡単に調製することができる。

結晶構造は一様なものでも、内部と外部とが異質なハロゲン組成からなるものでもよく、層状構造をなしていてもよい。エピタキシャル接合によって組成の異なるハロゲン化銀が接合されていてもよく、例えばロタン銀、酸化鉛などのハロゲン化銀以外の化合物と接合されていてもよい。また種々の結晶形の粒子の混合物を用いてもよい。

## 【0 1 0 1】

上記の乳剤は潜像を主として表面に形成する表面潜像型でも、粒子内部に形成する内部潜像型でも表面と内部のいずれにも潜像を有する型のいずれでもよいが、ネガ型の乳剤であることが必要である。内部潜像型のうち、特開昭 63-264740 に記載のコア/シェル型内部潜像型乳剤であってもよく、この調製方法は特開昭 59-133542に記載されている。この乳剤のシェルの厚みは現像処理等によって異なるが、3～40nmが好ましく、5～20nmが特に好ましい。

## 【0 1 0 2】

ハロゲン化銀乳剤は、通常、物理熟成、化学熟成および分光増感を行ったものを使用する。このような工程で使用する添加剤はRDNo.17643、同No.18716および同No.307105 に記載されており、その該当箇所を後掲の表にまとめた。

本発明に用いるカラー写真感光材料には、感光性ハロゲン化銀乳剤の粒子サイズ、粒子サイズ分布、ハロゲン組成、粒子の形状、感度の少なくとも1つの特性の異なる2種類以上の乳剤を、同一層中に混合して使用することができる。

US 4,082,553に記載の粒子表面をかぶらせたハロゲン化銀粒子、US 4,626,498、特開昭 59-214852に記載の粒子内部をかぶらせたハロゲン化銀粒子、コロイド銀を感光性ハロゲン化銀乳剤層および/または実質的に非感光性の親水性コロイド層に適用することが好ましい。粒子内部または表面をかぶらせたハロゲン化銀

粒子とは、感光材料の未露光部および露光部を問わず、一様に（非像様に）現像が可能となるハロゲン化銀粒子のことをいい、その調製法は、US 4,626,498、特開昭 59-214852に記載されている。粒子内部がかぶらされたコア／シェル型ハロゲン化銀粒子の内部核を形成するハロゲン化銀は、ハロゲン組成が異なってもよい。粒子内部または表面をかぶらせたハロゲン化銀としては、塩化銀、塩臭化銀、沃臭化銀、塩沃臭化銀のいずれをも用いることができる。これらのかぶらされたハロゲン化銀粒子の平均粒子サイズとしては $0.01 \sim 0.75 \mu\text{m}$ 、特に $0.05 \sim 0.6 \mu\text{m}$ が好ましい。また、粒子形状は規則的な粒子でもよく、多分散乳剤でもよいが、単分散性（ハロゲン化銀粒子の重量または粒子数の少なくとも95%が平均粒子径の $\pm 40\%$ 以内の粒子径を有するもの）であることが好ましい。

#### 【0103】

カラー感光材料には、非感光性微粒子ハロゲン化銀を使用することが好ましい。非感光性微粒子ハロゲン化銀とは、色素画像を得るための像様露光時においては感光せずに、その現像処理において実質的に現像されないハロゲン化銀微粒子であり、あらかじめカブラされていないほうが好ましい。微粒子ハロゲン化銀は、臭化銀の含有率が $0 \sim 100$ モル%であり、必要に応じて塩化銀および／または沃化銀を含有してもよい。好ましくは沃化銀を $0.5 \sim 10$ モル%含有するものである。微粒子ハロゲン化銀は、平均粒径（投影面積の円相当直径の平均値）が $0.01 \sim 0.5 \mu\text{m}$ が好ましく、 $0.02 \sim 0.2 \mu\text{m}$ がより好ましい。

微粒子ハロゲン化銀は、通常の感光性ハロゲン化銀と同様の方法で調製できる。ハロゲン化銀粒子の表面は、光学的に増感される必要はなく、また分光増感も不要である。ただし、これを塗布液に添加するのに先立ち、あらかじめトリアゾール系、アザインデン系、ベンゾチアゾリウム系、もしくはメルカプト系化合物または亜鉛化合物などの公知の安定剤を添加しておくことが好ましい。この微粒子ハロゲン化銀粒子含有層に、コロイド銀を含有させることができる。

#### 【0104】

本発明に用いるカラー感光材料の塗布銀量は、 $6.0\text{g}/\text{m}^2$ 以下が好ましく、 $4.5\text{g}/\text{m}^2$ 以下が最も好ましい。

カラー感光材料に使用できる写真用添加剤もRDに記載されており、下記の表



に関連する記載箇所を示した。

【 0 1 0 5 】

添加剤の種類	R D 17643	R D 18716	R D 307105
1. 化学増感剤	2 3 頁	648 頁右欄	866頁
2. 感度上昇剤		648 頁右欄	
3. 分光増感剤、 強色増感剤	23～24頁	648 頁右欄 ～649 頁右欄	866 ～868 頁
4. 増 白 剤	2 4 頁	647 頁右欄	868頁
5. 光吸収剤、 フィルター 染料、紫外 線吸収剤	25 ～26頁	649 頁右欄 ～650 頁左欄	873頁
6. バインダー	2 6 頁	651 頁左欄	873 ～874 頁
7. 可塑剤、 潤滑剤	2 7 頁	650 頁右欄	876頁
8. 塗布助剤、 表面活性剤	26 ～27頁	650 頁右欄	875 ～876 頁
9. スタチック 防止剤	2 7 頁	650 頁右欄	876 ～877 頁
10. マット剤			878 ～879 頁。

【 0 1 0 6 】

カラー感光材料には種々の色素形成カプラーを使用することができるが、以下のカプラーが特に好ましい。

イエローカプラー： EP 502,424A の式(I),(II)で表わされるカプラー； EP 513,496A の式(1),(2) で表わされるカプラー（特に18頁のY-28）； EP 568,037Aのクレーム 1 の式(I) で表わされるカプラー； US 5,066,576のカラム 1 の45～55行の一般式(I) で表わされるカプラー； 特開平4-274425の段落0008の一般式(I) で表わされるカプラー； EP 498,381A1の40頁のクレーム 1 に記載のカプラー（特に18頁のD-35）； EP 447,969A1 の 4 頁の式(Y) で表わされるカプラー（特にY-1(17頁

), Y-54(41 頁)); US 4,476,219のカラム 7 の36~58行の式(II)~(IV)で表わされるカプラー (特にII-17,19( カラム17),II-24(カラム19))。

# 【 0 1 0 7 】

マゼンタカプラー: 特開平3-39737(L-57(11 頁右下),L-68(12 頁右下),L-77(13 頁右下); EP 456,257 の A-4 -63(134頁), A-4 -73,-75(139頁); EP 486,965 のM-4,-6(26 頁),M-7(27頁); EP 571,959AのM-45(19 頁);特開平5-204106の(M-1)(6 頁);特開平4-362631の段落0237のM-22。

シアンカプラー: 特開平4-204843のCX-1,3,4,5,11,12,14,15(14 ~16頁); 特開平4-43345 のC-7,10(35 頁),34,35(37頁),(I-1),(I-17)(42 ~43頁); 特開平6-67385 の請求項 1 の一般式(Ia)または(Ib)で表わされるカプラー。

# 【 0 1 0 8 】

ポリマーカプラー: 特開平2-44345 のP-1,P-5(11頁)。

発色色素が適度な拡散性を有するカプラーとしては、US 4,366,237、GB 2,125,570、EP 96,873B、DE 3,234,533に記載のものが好ましい。

発色色素の不要吸収を補正するためのカプラーは、EP 456,257A1の5 頁に記載の式(CI),(CII),(CIII),(CIV) で表わされるイエローカラーシアンカプラー (特に84頁のYC-86)、該EPに記載のイエローカラーマゼンタカプラーExM-7(202 頁)、EX-1(249 頁)、EX-7(251 頁)、US 4,833,069に記載のマゼンタカラーシアンカプラーCC-9 (カラム8)、CC-13(カラム10)、US 4,837,136の(2)(カラム8)、W092/11575のクレーム 1 の式(A) で表わされる無色のマスキングカプラー (特に36~45頁の例示化合物) が好ましい。

# 【 0 1 0 9 】

写真性有用基を放出するカプラーとしては、以下のものが挙げられる。現像抑制剤放出化合物: EP 378,236A1の11頁に記載の式(I),(II),(III),(IV) で表わされる化合物 (特にT-101(30頁),T-104(31頁),T-113(36頁),T-131(45頁),T-144(51 頁),T-158(58頁)), EP 436,938A2の 7頁に記載の式(I) で表わされる化合物 (特にD-49(51 頁)), EP 568,037A の式(1) で表わされる化合物 (特に(23)(11 頁))、EP 440,195A2の5 ~6 頁に記載の式(I),(II),(III)で表わされる化合物 (特に29頁のI-(1) ) ; 漂白促進剤放出化合物: EP 310,125A2の5 頁の式(I),(I')で表

わされる化合物（特に61頁の(60), (61)）及び特開平6-59411 の請求項1の式(I) で表わされる化合物（特に(7)(7 頁)； リガンド放出化合物：US 4,555,478のクレーム1に記載のLIG-X で表わされる化合物（特にカラム12の21～41行目の化合物）；ロイコ色素放出化合物：US 4,749,641のカラム3～8の化合物1～6；蛍光色素放出化合物：US 4,774,181のクレーム1のCOUP-DYEで表わされる化合物（特にカラム7～10の化合物1～11）；現像促進剤又はカブラセ剤放出化合物：US 4,656,123のカラム3の式(1)、(2)、(3) で表わされる化合物（特にカラム25の(I-22)）及びEP 450,637A2の75頁36～38行目のExZK-2；離脱して初めて色素となる基を放出する化合物：US 4,857,447のクレーム1の式(I) で表わされる化合物（特にカラム25～36のY-1 ～Y-19）。

# 【 0 1 1 0 】

カブラー以外の添加剤としては、以下のものが好ましい。

油溶性有機化合物の分散媒：特開昭62-215272 のP-3,5,16,19,25,30,42,49,54,55,66,81,85,86,93(140～144 頁)；油溶性有機化合物の含浸用ラテックス：US 4,199,363に記載のラテックス；現像主薬酸化体スカベンジャー：US 4,978,606のカラム2の54～62行の式(I) で表わされる化合物（特にI-, (1), (2), (6), (12)（カラム4～5）、US 4,923,787のカラム2の5～10行の式（特に化合物1（カラム3）；ステイン防止剤：EP 298321Aの4 頁30～33行の式(I) ～(III),特にI-47,72,III-1,27(24 ～48頁)；褪色防止剤：EP 298321AのA-6,7,20,21,23,24,25,26,30,37,40,42,48,63,90,92,94,164(69 ～118 頁), US5,122,444のカラム25～38のII-1～III-23, 特にIII-10, EP 471347Aの8 ～12頁のI-1 ～III-4,特にII-2, US 5,139,931のカラム32～40のA-1 ～48, 特にA-39,42；発色増強剤または混色防止剤の使用量を低減させる素材：EP 411324Aの5 ～24頁のI-1 ～II-15,特にI-46；ホルマリンスカベンジャー：EP 477932Aの24～29頁のSCV-1 ～28, 特にSCV-8；硬膜剤：特開平1-214845の17頁のH-1,4,6,8,14, US 4,618,573のカラム13～23の式(VII) ～(XII) で表わされる化合物(H-1～54),特開平2-214852の8 頁右下の式(6) で表わされる化合物(H-1～76),特にH-14, US 3,325,287のクレーム1に記載の化合物；現像抑制剤プレカーサー：特開昭62-168139 のP-24,37,39(6～7 頁)；US 5,019,492 のクレーム1に記載の化合物, 特にカラム7の28,29；防

腐剤、防黴剤：US 4,923,790のカラム3～15のI-1～III-43，特にII-1,9,10,18, III-25；安定剤、かぶり防止剤：US 4,923,793のカラム6～16のI-1～(14)，特にI-1,60,(2),(13)，US 4,952,483のカラム25～32の化合物1～65，特に36；化学増感剤：トリフェニルホスフィン セレニド，特開平5-40324の化合物50；染料：特開平3-156450の15～18頁のa-1～b-20，特にa-1,12,18,27,35,36,b-5,27～29頁のV-1～23，特にV-1，EP 445627Aの33～55頁のF-I-1～F-II-43，特にF-I-11,F-II-8，EP 457153Aの17～28頁のIII-1～36，特にIII-1,3，WO 88/04794の8～26のDye-1～124の微結晶分散体，EP 319999Aの6～11頁の化合物1～22，特に化合物1，EP 519306Aの式(1)ないし(3)で表わされる化合物D-1～87(3～28頁)，US 4,268,622の式(I)で表わされる化合物1～22(カラム3～10)，US 4,923,788の式(I)で表わされる化合物(1)～(31)(カラム2～9)；UV吸収剤：特開昭46-3335の式(1)で表わされる化合物(18b)～(18r)，101～427(6～9頁)，EP 520938Aの式(I)で表わされる化合物(3)～(66)(10～44頁)及び式(III)で表わされる化合物HBT-1～10(14頁)，EP 521823Aの式(1)で表わされる化合物(1)～(31)(カラム2～9)。

## 【0 1 1 1】

本発明は、一般用もしくは映画用のカラーネガフィルム、スライド用もしくはテレビ用のカラー反転フィルム、及びカラーポジフィルムのような種々のカラー感光材料に適用することができるが、特に一般用カラーネガフィルムへの適用が発明の目的に適っている。また、特公平2-32615、実公平3-39784に記載されているレンズ付きフィルムユニットへの適用も同様に好適である。

## 【0 1 1 2】

本発明に使用できる適当な支持体は、例えば、前述のRD.No.17643の28頁、同No.18716の647頁右欄から648頁左欄、および同No.307105の879頁に記載されている。

## 【0 1 1 3】

本発明の感光材料は、乳剤層を有する側の全親水性コロイド層の膜厚の総和が $28\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $23\mu\text{m}$ 以下がより好ましく、 $18\mu\text{m}$ 以下が更に好ましく、 $16\mu\text{m}$ 以下が特に好ましい。また膜膨潤速度 $T_{1/2}$ は30秒以下が好

ましく、20秒以下がより好ましい。 $T_{1/2}$  は、発色現像液で30℃、3分15秒処理した時に到達する最大膨潤膜厚の90%を飽和膜厚としたとき、膜厚がその1/2に到達するまでの時間と定義する。膜厚は、25℃相対湿度55%調湿下（2日）で測定した膜厚を意味し、 $T_{1/2}$  は、エー・グリーン (A.Green)らのフォトグラフィック・サイエンス・アンド・エンジニアリング (Photogr.Sci.Eng.), 19巻、2, 124～129 頁に記載の型のスエロメーター（膨潤計）を使用することにより測定できる。 $T_{1/2}$  は、バインダーとしてのゼラチンに硬膜剤を加えること、あるいは塗布後の経時条件を変えることによって調整することができる。また、膨潤率は150～400%が好ましい。膨潤率とは、さきに述べた条件下での最大膨潤膜厚から、式：（最大膨潤膜厚－膜厚）／膜厚 により計算できる。

## 【0114】

本発明に用いるカラー感光材料は、乳剤層を有する側の反対側に、乾燥膜厚の総和が $2\mu\text{m}$ ～ $20\mu\text{m}$ の親水性コロイド層（バック層と称す）を設けることが好ましい。このバック層には、前述の光吸収剤、フィルター染料、紫外線吸収剤、スタチック防止剤、硬膜剤、バインダー、可塑剤、潤滑剤、塗布助剤、表面活性剤を含有させることが好ましい。このバック層の膨潤率は150～500%が好ましい。

## 【0115】

カラー感光材料の現像処理については前記したが、そのほか上記のR D.No.17643の28～29頁、同No.18716の651左欄～右欄、および同No.307105の880～881頁に記載された通常の方法によって現像処理することができる。

## 【0116】

本発明においては、脱銀処理は不要であるが、現像済みのフィルムを保存したいときには、第二画像読み取りののち通常の脱銀及び水洗又は安定化処理を行うことによって現像済みのカラーネガフィルムを得ることができる。

脱銀処理は、漂白液と定着液、又は漂白定着液によって行われる。漂白能を有する処理液（漂白液又は漂白定着液）には、特開平4-125558の第4頁左下欄16行～第7頁左下欄6行に記載された化合物や処理条件を適用することができる。漂白剤は酸化還元電位が150mV以上のものが好ましいが、その具体例としては特開

平5-72694、同5-173312に記載のものが好ましく、特に1, 3-ジアミノプロパン四酢酸、特開平5-173312号第7頁の具体例1の化合物の第二鉄錯塩が好ましい。

#### 【0117】

また、漂白剤の生分解性を向上させるには、特開平4-251845、同4-268552、EP 588,289、同 591,934、特開平6-208213に記載の化合物第二鉄錯塩を漂白剤として使用することが好ましい。これらの漂白剤の濃度は、漂白能を有する液1Lあたり0.05～0.3モルが好ましく、特に環境への排出量を低減する目的から、0.1モル～0.15モルで設計することが好ましい。また、漂白能を有する液が漂白液の場合は、1Lあたり0.2モル～1モルの臭化物を含有させることが好ましく、特に0.3～0.8モルを含有させることが好ましい。

#### 【0118】

その他、漂白液にはpH緩衝剤を含有させることが好ましく、特にコハク酸、マレイン酸、マロン酸、グルタル酸、アジピン酸など、臭気の少ないジカルボン酸を含有させることが好ましい。また、特開昭53-95630、R D No.17129、US 3,893,858に記載の公知の漂白促進剤を使用することも好ましい。

定着能を有する処理液については、特開平4-125558の第7頁左下欄10行～第8頁右下欄19行に記載の化合物や処理条件を適用することができる。

またp-トルエンスルフィン酸塩をはじめ、特開平1-224762に記載のスルフィン酸を使用することも、保恒性の向上の上で好ましい。漂白能を有する液や定着能を有する液には、脱銀性の向上の観点からカチオンとしてアンモニウムを用いることが好ましいが、環境汚染低減の目的からは、アンモニウムを減少或いはゼロにする方が好ましい。

#### 【0119】

漂白定着液や定着液には、保恒性の向上の観点から金属錯体になっていない遊離のキレート剤を存在させることが好ましいが、これらのキレート剤としては、漂白液に関して記載した生分解性キレート剤を使用することが好ましい。

水洗および安定化工程に関しては、上記の特開平4-125558、第12頁右下欄6行～第13頁右下欄第16行に記載の内容を好ましく適用することができる。特に、安

定液にはホルムアルデヒドに代わってEP 504,609、同 519,190に記載のアゾリルメチルアミン類や特開平4-362943に記載のN-メチロールアゾール類を使用することや、マゼンタカップラーを二当量化してホルムアルデヒドなどの画像安定化剤を含まない界面活性剤の液にすることが、作業環境の保全の観点から好ましい。

#### 【0120】

また、感光材料に塗布された磁気記録層へのゴミの付着を軽減するには、特開平6-289559に記載の安定液が好ましく使用できる。

本発明に用いられる処理剤としては、発明協会公開技報、公技番号94-4992の第3頁右欄15行から第4頁左欄32行に記載のものが好ましい。また、これに用いる現像機としては、上記公開技報の第3頁右欄の第22行から28行に記載のフィルムプロセサーが好ましい。

本発明を実施するに好ましい処理剤、自動現像機、蒸発補正方式の具体例については、上記の公開技報の第5頁右欄11行から第7頁右欄最終行までに記載されている。

#### 【0121】

本発明に使用される現像剤及び必要によって用いる脱銀用と安定化用の処理剤の供給形態は、使用液状態の濃度または濃縮された形の液剤、あるいは顆粒、粉末、錠剤、ペースト状、乳液など、いかなる形態でもよい。このような処理剤の例として、特開昭63-17453には低酸素透過性の容器に収納した液剤、特開平4-19655、同4-230748には真空包装した粉末あるいは顆粒、同4-221951には水溶性ポリマーを含有させた顆粒、特開昭51-61837、特開平6-102628には錠剤、特表昭57-500485にはペースト状の処理剤が開示されており、いずれも好ましく使用できるが、使用時の簡便性の面から、予め使用状態の濃度で調製してある液体を使用することが好ましい。

#### 【0122】

これらの処理剤を収納する容器には、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニール、ポリエチレンテレフタレート、ナイロンなどが、単独あるいは複合材料として使用される。これらは要求される酸素透過性のレベルに合わせて選択される。発色現像液などの酸化されやすい液に対しては、低酸素透過性の素材が

好ましく、具体的にはポリエチレンテレフタレートやポリエチレンとナイロンの複合材料が好ましい。これらの材料は 500~1500  $\mu\text{m}$  の厚さで、容器に使用され、酸素透過性を  $200\text{ mL}/\text{m}^2 \cdot 24\text{hrs} \cdot \text{パ}$  スカ以下にすることが好ましい。

### 【0 1 2 3】

本発明に用いるカラー感光材料には、磁気記録層を有していることが多い。

磁気記録層とは、磁性体粒子をバインダー中に分散した水性もしくは有機溶媒系塗布液を支持体上に塗設したものである。

磁性体粒子は、 $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$  などの強磁性酸化鉄、Co被着  $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、Co被着マグネタイト、Co含有マグネタイト、強磁性二酸化クロム、強磁性金属、強磁性合金、六方晶系のBaフェライト、Srフェライト、Pbフェライト、Caフェライトなどを使用できる。Co被着  $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$  などのCo被着強磁性酸化鉄が好ましい。形状としては針状、米粒状、球状、立方体状、板状等いずれでもよい。

磁気記録層や他のバックング層には、潤滑性向上、カール調節、帯電防止、接着防止、ヘッド研磨などの機能を合せ持たせてもよい。それには非球形無機粒子を加えるのが好ましく、好適な粒子の組成としては、酸化アルミニウム、酸化クロム、二酸化珪素、二酸化チタン、シリコンカーバイド等の酸化物、炭化珪素、炭化チタン等の炭化物、ダイヤモンド等の微粉末が好ましい。これらの研磨剤は、その表面をシランカップリング剤又はチタンカップリング剤で処理されてもよい。これらの粒子は磁気記録層に添加してもよく、また磁気記録層上にオーバーコート（例えば保護層、潤滑剤層など）しても良い。この時使用するバインダーは前述のものが使用でき、好ましくは磁気記録層のバインダーと同じものがよい。磁気記録層を有する感材については、US 5,336,589、同 5,250,404、同 5,229,259、同 5,215,874、EP 466,130に記載されている。

### 【0 1 2 4】

次に本発明のカラー感光材料に用いられる好ましい支持体であるポリエステル支持体について記すが、後述する感材、処理、カートリッジ及び実施例なども含めた詳細については、公開技報、公技番号94-6023(発明協会;1994.3.15.)に記載されている。本発明においては、第一画像上方読み取りの後に加熱乾燥を行うが、迅速かつ強力な乾燥が望ましいので、加熱温度に対して十分に安定なポリエス



テル支持体が好ましい。

ポリエステルはジオールと芳香族ジカルボン酸を必須成分として形成され、芳香族ジカルボン酸として 2, 6-、1, 5-、1, 4-、及び 2, 7-ナフタレンジカルボン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、ジオールとしてジエチレングリコール、トリエチレングリコール、シクロヘキサンジメタノール、ビスフェノール A、ビスフェノールが挙げられる。この重合ポリマーとしては、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリシクロヘキサンジメタノールテレフタレート等のホモポリマーを挙げることができる。特に好ましいのは 2, 6-ナフタレンジカルボン酸を 50 モル% ~ 100 モル% 含むポリエステルである。中でも特に好ましいのはポリエチレン 2, 6-ナフタレートである。平均分子量の範囲は約 5,000 ないし 200,000 である。本発明のポリエステルの  $T_g$  は 50℃ 以上であり、さらに 90℃ 以上が好ましい。

ポリエステル支持体は、巻き癖をつきにくくするために熱処理温度は 40℃ 以上  $T_g$  未満、より好ましくは  $T_g - 20^\circ\text{C}$  以上  $T_g$  未満で熱処理を行う。熱処理はこの温度範囲内の一定温度で実施してもよく、冷却しながら熱処理してもよい。この熱処理時間は、0.1 時間以上 1500 時間以下、さらに好ましくは 0.5 時間以上 200 時間以下である。支持体の熱処理は、ロール状で実施してもよく、またウェブ状で搬送しながら実施してもよい。表面に凹凸を付与し（例えば酸化錫や酸化アンチモン等の導電性無機微粒子を塗布する）、面状改良を図ってもよい。又端部にローレットを付与し端部のみ少し高くすることで巻芯部の切り口写りを防止するなどの工夫を行うことが望ましい。これらの熱処理は支持体製膜後、表面処理後、バック層塗布後（帯電防止剤、滑り剤等）、下塗り塗布後のどこの段階で実施してもよい。好ましいのは帯電防止剤塗布後である。

このポリエステルには紫外線吸収剤を練り込んでも良い。又ライトパイピング防止のため、三菱化成製の Diaresin、日本化薬製の Kayaset 等ポリエステル用として市販されている染料または顔料を練り込むことにより目的を達成することが可能である。

#### 【0125】

本発明では支持体と感材構成層を接着させるために、下塗り層を施したのち、

あるいは直接に表面処理することが好ましい。薬品処理、機械的処理、コロナ放電処理、火焰処理、紫外線処理、高周波処理、グロー放電処理、活性プラズマ処理、レーザー処理、混酸処理、オゾン酸化処理、などの表面活性化処理が挙げられる。表面処理の中でも好ましいのは、紫外線照射処理、火焰処理、コロナ処理、グロー処理である。

次に下塗法について述べると、単層でもよく2層以上でもよい。下塗層用バインダーとしては、塩化ビニル、塩化ビニリデン、ブタジエン、メタクリル酸、アクリル酸、イタコン酸、無水マレイン酸などの中から選ばれた単量体を出発原料とする共重合体を始めとして、ポリエチレンイミン、エポキシ樹脂、グラフト化ゼラチン、ニトロセルロース、ゼラチンが挙げられる。支持体を膨潤させる化合物としてレゾルシンとp-クロルフェノールがある。下塗層にはゼラチン硬化剤としてはクロム塩（クロム明ばんなど）、アルデヒド類（ホルムアルデヒド、グルタルアルデヒドなど）、イソシアネート類、活性ハロゲン化合物（2,4-ジクロロ-6-ヒドロキシ-S-トリアジンなど）、エピクロルヒドリン樹脂、活性ビニルスルホン化合物などを挙げることができる。二酸化珪素、二酸化チタン、アルミナなどの無機物微粒子又はポリメチルメタクリレート共重合体微粒子（ $0.01 \sim 10 \mu\text{m}$ ）をマット剤として含有させてもよい。

また本発明においては、帯電防止剤が好ましく用いられる。それらの帯電防止剤としては、カルボン酸及びカルボン酸塩、スルホン酸塩を含む高分子、カチオン性高分子、イオン性界面活性剤化合物を挙げることができる。

#### 【0126】

帯電防止剤として最も好ましいものは、酸化亜鉛、二酸化珪素、二酸化チタン、アルミナ、酸化インジウム、酸化マグネシウム、酸化バリウム、酸化マンガン、酸化バナジウムの中から選ばれた少なくとも1種の体積抵抗率が $10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下、より好ましくは $10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下である粒子サイズ $0.001 \sim 1.0 \mu\text{m}$ 結晶性の金属酸化物あるいはこれらの複合酸化物(Sb,P,B,In,S,Si,C など)の微粒子、更にはゾル状の金属酸化物あるいはこれらの複合酸化物の微粒子である。感材への含有量としては、 $5 \sim 500 \text{mg}/\text{m}^2$ が好ましく特に好ましくは $10 \sim 350 \text{mg}/\text{m}^2$ である。導電性の結晶性酸化物又はその複合酸化物とバインダーの量の比は $1/300 \sim 100$

/1が好ましく、より好ましくは 1/100～ 100/5である。

#### 【0 1 2 7】

カラー感光材料には滑り性があることが好ましい。滑り剤含有層は感光層面、バック面ともに用いることが好ましい。好ましい滑り性としては動摩擦係数で0.25以下0.01以上である。この時の測定は直径 5mmのステンレス球に対し、60cm/分で搬送した時の値を表す(25℃、60%RH)。この評価において相手材として感光層面に置き換えてもほぼ同レベルの値となる。

使用可能な滑り剤としては、ポリオルガノシロキサン、高級脂肪酸アミド、高級脂肪酸金属塩、高級脂肪酸と高級アルコールのエステル等であり、ポリオルガノシロキサンとしては、ポリジメチルシロキサン、ポリジエチルシロキサン、ポリスチリルメチルシロキサン、ポリメチルフェニルシロキサン等を用いることができる。添加層としては乳剤層の最外層やバック層が好ましい。特にポリジメチルシロキサンや長鎖アルキル基を有するエステルが好ましい。

#### 【0 1 2 8】

カラー感光材料にはマット剤が有ることが好ましい。マット剤としては乳剤面、バック面とどちらでもよいが、乳剤側の最外層に添加するのが特に好ましい。マット剤は処理液可溶性でも処理液不溶性でもよく、好ましくは両者を併用することである。例えばポリメチルメタクリレート、ポリ(メチルメタクリレート/メタクリル酸= 9/1又は5/5(モル比))、ポリスチレン粒子などが好ましい。粒径としては 0.8～10 $\mu$ mが好ましく、その粒径分布も狭いほうが好ましく、平均粒径の 0.9～ 1.1倍の間に全粒子数の90%以上が含有されることが好ましい。又マット性を高めるために 0.8 $\mu$ m以下の微粒子を同時に添加することも好ましく例えばポリメチルメタクリレート(0.2 $\mu$ m)、ポリ(メチルメタクリレート/メタクリル酸= 9/1(モル比)、0.3 $\mu$ m)、ポリスチレン粒子(0.25 $\mu$ m)、コロイダルシリカ(0.03 $\mu$ m)が挙げられる。

#### 【0 1 2 9】

次に本発明で用いられるカラー感光材料のフィルムパトローネについて記す。本発明で使用されるパトローネの主材料は、金属でも合成プラスチックでもよい。

好ましいプラスチック材料はポリスチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリフェニルエーテルなどである。更に本発明のパトローネは、各種の帯電防止剤を含有してもよくカーボンブラック、金属酸化物粒子、ノニオン、アニオン、カチオン及びベタイン系界面活性剤又はポリマー等を好ましく用いることが出来る。これらの帯電防止されたパトローネは特開平1-312537、同1-312538に記載されている。特に25℃、25%RHでの抵抗が $10^{12}\Omega$ 以下が好ましい。通常プラスチックパトローネは、遮光性を付与するためにカーボンブラックや顔料などを練り込んだプラスチックを使って製作される。パトローネのサイズは現在 135サイズのままでもよいし、カメラの小型化には、現在の 135サイズの25mmのカートリッジの径を22mm以下とすることも有効である。パトローネのケースの容積は、 $30\text{cm}^3$ 以下好ましくは  $25\text{cm}^3$ 以下とすることが好ましい。パトローネおよびパトローネケースに使用されるプラスチックの重量は5g～15gが好ましい。

更にパトローネは、スプールを回転してフィルムを送り出すパトローネでもよい。またフィルム先端がパトローネ本体内に収納され、スプール軸をフィルム送り出し方向に回転させることによってフィルム先端をパトローネのポート部から外部に送り出す構造でもよい。これらはUS 4,834,306、同 5,226,613に開示されている。本発明に用いられる写真フィルムは現像前のいわゆる生フィルムでもよいし、現像処理された写真フィルムでもよい。又、生フィルムと現像済みの写真フィルムが同じ新パトローネに収納されていてもよいし、異なるパトローネでもよい。

#### 【0130】

本発明に用いるカラー写真感光材料は、アドバンスト・フォト・システム（以下、APシステムという）用ネガフィルムとしても好適であり、富士写真フィルム（株）（以下、富士フィルムという）製NEXIA A、NEXIA F、NEXIA H（順にISO 200/100/400）のようにフィルムをAPシステムフォーマットに加工し、専用カートリッジに収納したものを挙げることができる。これらのAPシステム用カートリッジフィルムは、富士フィルム製エピオンシリーズ（エピオン300Z等）等のAPシステム用カメラに装填して用いられる。また、本発明のカラー写真感光材料は、富士フィルム製フジカラー写ルンですーパースリムのようなレンズ付きフイ

ルムにも好適である。

### 【 0 1 3 1 】

これらのプリントシステムとしては、富士フィルムデジタルラボシステム フロンティアシリーズが好ましい。フロンティアシステムでは、スキャナー&イメージプロセサー SP-1000及びレーザープリンター&ペーパープロセサー LP-1000 P もしくはレーザープリンター LP-1000W が用いられる。デタッチ工程で用いるデタッチャー、リアタッチ工程で用いるリアタッチャーは、それぞれ富士フィルムのDT200/DT100 及びAT200/AT100 が好ましい。

### 【 0 1 3 2 】

APシステムは、富士フィルムのデジタルイメージワークステーションAladdin 1000を中心とするフォトジョイシステムにより楽しむこともできる。例えば、Aladdin 1000に現像済みAPシステムカートリッジフィルムを直接装填したり、ネガフィルム、ポジフィルム、プリントの画像情報を、35mmフィルムスキャナーFE-550やフラットヘッドスキャナーPE-550を用いて入力し、得られたデジタル画像データを容易に加工・編集することができる。そのデータは、光定着型感熱カラープリント方式によるデジタルカラープリンターNC-550ALやレーザー露光熱現像転写方式のピクトログラフィー3000によって、又はフィルムレコーダーを通して既存のラボ機器によりプリントとして出力することができる。また、Aladdin 1000は、デジタル情報を直接フロッピーディスクやZip ディスクに、もしくはCDライターを介してCD-Rに出力することもできる。

### 【 0 1 3 3 】

一方、家庭では、現像済みAPシステムカートリッジフィルムを富士フィルム製フォトプレイヤーAP-1に装填するだけでTVで写真を楽しむことができるし、富士フィルム製フォトスキャナーAS-1に装填すれば、パソコンに画像情報を高速で連続的に取り込むこともできる。また、フィルム、プリント又は立体物をパソコンに入力するには、富士フィルム製フォトビジョンFV-10/FV-5が利用できる。更に、フロッピーディスク、Zip ディスク、CD-Rもしくはハードディスクに記録された画像情報は、アプリケーションソフトを用いてパソコン上で様々に加工して楽しむことができる。パソコンから高画質なプリントを出力するには、光定着型感

熱カラープリント方式の富士フィルム製デジタルカラープリンターNC-2/NC-2Dが好適である。

現像済みのAPシステムカートリッジフィルムを収納するには、フジカラーポケットアルバムAP-5ポップL、AP-1ポップL、AP-1 ポップKG又はカートリッジファイル16が好ましい。

【0134】

#### 【実施例】

以下に、本発明を実施例によって更に詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

#### 〔実施例1〕

##### 1. 試験したカラーネガフィルム

##### <乳剤の調製>

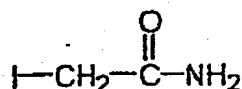
(Em-Aの調製) 分子量15000の低分子量ゼラチン 1.0 g、KBr、1.0 gを含む水溶液1200ミリリットル(以下、「mL」と表記する。)を35℃に保ち、激しく攪拌した。AgNO<sub>3</sub>、1.9 gを含む水溶液30 mL、KBr 1.5 gと分子量15000の低分子量ゼラチン0.7 gを含む水溶液30 mLをダブルジェット法で30秒間に渡り添加し核形成を行った。この時、KBrの過剰濃度を一定に保った。KBrを6 g添加し、75℃に昇温し熟成した。熟成終了後、コハク化ゼラチン35 gを添加した。pHを5.5に調整した。AgNO<sub>3</sub>、30 gを含む水溶液150 mLとKBr水溶液をダブルジェット法で16分間に渡り添加した。この時、銀電位を飽和カロメル電極に対して-25 mVに保った。さらに、AgNO<sub>3</sub>、110 gを含む水溶液とKBr水溶液をダブルジェット法で最終流量が初期流量の1.2倍になるように流量加速して15分間に渡り添加した。この時、サイズが0.03 μmのAgI微粒子乳剤をヨウ化銀含有率が3.8%になるように同時に流量加速して添加し、かつ銀電位を-25 mVに保った。AgNO<sub>3</sub>、35 gを含む水溶液132 mLとKBr水溶液をダブルジェット法で7分間に渡り添加した。添加終了時の電位を-20 mVになるようにKBr水溶液の添加を調整した。温度を40℃にした後、化合物1をKI換算で5.6 g添加し、さらに0.8 Mの亜硫酸ナトリウム水溶液を6

4 c c 添加した。さらに N a O H 水溶液を添加して p H を 9 . 0 に上げ 4 分間保持し、沃化物イオンを急激に生成せしめた後、p H を 5 . 5 に戻した。温度を 5 5 ° C に戻した後、ベンゼンチオスルホン酸ナトリウム、1 m g を添加し、さらにカルシウム濃度が 1 p p m の石灰処理ゼラチンを 1 3 g 添加した。添加終了後、A g N O <sub>3</sub>、7 0 g を含む水溶液 2 5 0 m L 及び K B r 水溶液を電位を 6 0 m V に保ちながら 2 0 分間に渡り添加した。このとき、黄血塩を銀 1 モルに対して  $1 . 0 \times 1 0^{-5}$  モル添加した。水洗した後、カルシウム濃度 1 p p m の石灰処理ゼラチン 8 0 g を添加し、4 0 ° C で p H 5 . 8、p A g 8 . 7 に調整した。

【0 1 3 5】

【化 1】

化合物 1



【0 1 3 6】

上記乳剤のカルシウム、マグネシウムおよびストロンチウムの含有量を I C P 発光分光分析法により測定したところ、それぞれ 1 5 p p m、2 p p m および 1 p p m であった。

【0 1 3 7】

上記の乳剤を 5 6 ° C に昇温した。まず、サイズが 0 . 0 5 μ m の純 A g B r 微粒子乳剤を A g 換算で 1 g 添加しシェ尔付けした。次に増感色素 1、2、3 を、固体微分散物の形態でそれぞれ銀 1 モル当たり、 $5 . 8 5 \times 1 0^{-4}$  モル、 $3 . 0 6 \times 1 0^{-4}$  モル、 $9 . 0 0 \times 1 0^{-6}$  モル添加した。表 1 に作製条件を示したように、無機塩をイオン交換水に溶解させた後、増感色素を添加し、6 0 ° C の条件下でディゾルバー翼を用い 2 0 0 0 r p m で 2 0 分間分散することにより、増感色素 1、2、3 の固体微分散物を作製した。増感色素を添加して増感色素の吸着が平衡状態での吸着量の 9 0 % に達したとき、硝酸カルシウムをカルシウム濃度が 2 5 0 p p m となるように添加した。増感色素の吸着量は、遠心沈殿により固層と液層を分離し、最初に加えた増感色素量と上澄み液中の増感色素量との差を測

定して、吸着された増感色素量を求めた。硝酸カルシウムの添加後、チオシアン酸カリウム、塩化金酸、チオ硫酸ナトリウム、N, N-ジメチルセレノウレア及び化合物 4 を添加し最適に化学増感した。N, N-ジメチルセレノウレアは銀 1 モルに対して  $3.40 \times 10^{-6}$  モル添加した。化学増感終了時に化合物 2 および化合物 3 を添加して、Em-A を調製した。

【0138】

【表 1】

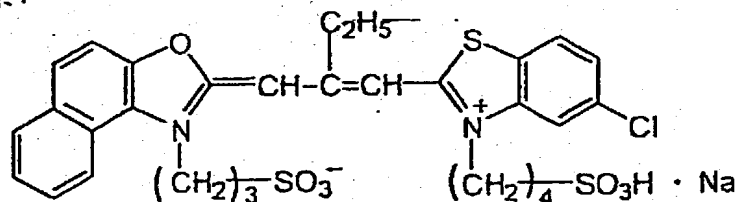
表 1

増感色素	増感色素量	NaNO <sub>3</sub> / Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	水	分散時間	分散温度
1	3 重量部	0.8 重量部 / 3.2 重量部	43 重量部	20 分	60°C
2 3	4 重量部 0.12 重量部	0.6 重量部/2.4 重量部	42.8 重量部	20 分	60°C

【0139】

【化 2】

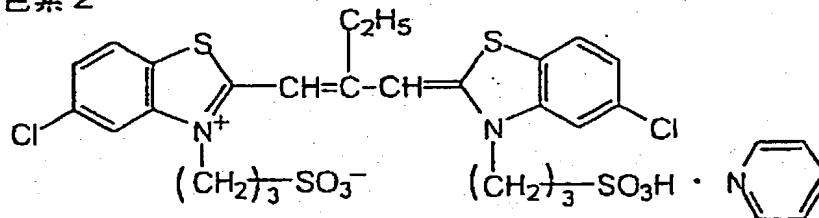
増感色素 1



【0140】

【化 3】

増感色素 2

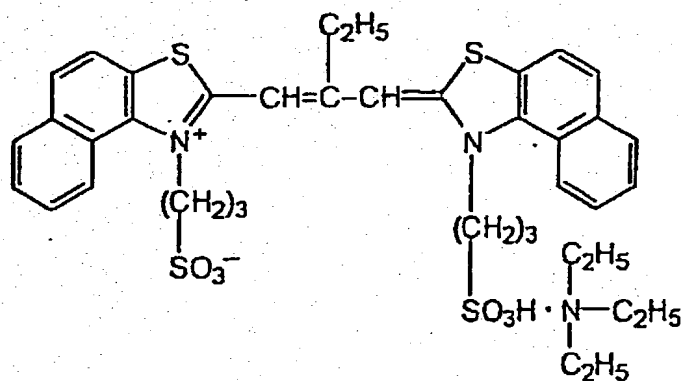


【0141】



【化 4】

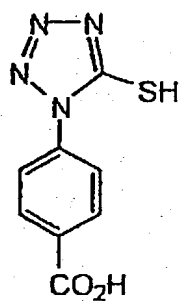
増感色素 3



【0 1 4 2】

【化 5】

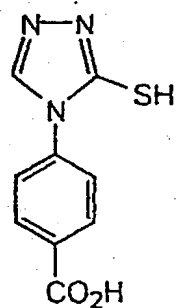
化合物 2



【0 1 4 3】

【化 6】

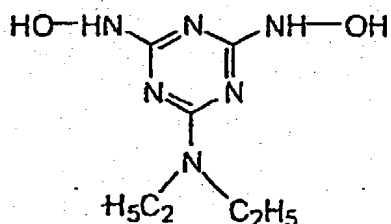
化合物 3



【0 1 4 4】

## 【化 7】

## 化合物 4



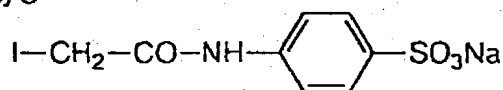
## 【0145】

(Em-Bの調製) Em-Aの調製において、核形成後に添加するKBr量を5gに変更し、コハク化ゼラチンを1gあたり35  $\mu\text{mol}$ のメチオニンを含む分子重量100000のトリメリット化率98%のトリメリット化ゼラチンに置き換え、化合物1を化合物6に置き換え、化合物6の添加量をKI換算で8.0gに変更し、化学増感前に添加する増感色素の量を増感色素1、2、3に対し、それぞれ $6.50 \times 10^{-4}$ モル、 $3.40 \times 10^{-4}$ モル、 $1.00 \times 10^{-5}$ モルに変更し、かつ化学増感時に添加するN,N-ジメチルセレノウレアの量を $4.00 \times 10^{-6}$ モルに変更する以外はEm-Aと同様にしてEm-Bを調製した。

## 【0146】

## 【化 8】

## 化合物 6



## 【0147】

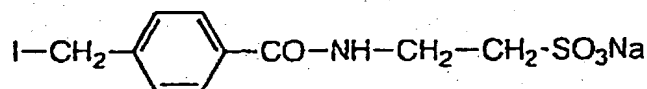
(Em-Cの調製) Em-Aの調製において、核形成後に添加するKBr量を1.5gに変更し、コハク化ゼラチンを1gあたり35  $\mu\text{mol}$ のメチオニンを含む分子重量100000のフタル化率97%のフタル化ゼラチンに置き換え、化合物1を化合物7に置き換え、化合物7の添加量をKI換算で7.1gに変更し、化学増感前に添加する増感色素の量を増感色素1、2、3に対し、それ

ぞれ  $7.80 \times 10^{-4}$  モル、 $4.08 \times 10^{-4}$  モル、 $1.20 \times 10^{-5}$  モルに変更し、かつ化学増感時に添加する N, N-ジメチルセレノウレアの量を  $5.00 \times 10^{-6}$  モルに変更する以外は E m-A と同様にして E m-C を調製した。

【0148】

【化9】

化合物 7



【0149】

(E m-E の調製) 分子量 15000 の低分子量ゼラチン 1.0 g、KBr 1.0 g を含む水溶液 1200 mL を 35℃ に保ち、激しく攪拌した。AgNO<sub>3</sub> 1.9 g を含む水溶液 30 mL、KBr 1.5 g と分子量 15000 の低分子量ゼラチン 0.7 g を含む水溶液 30 mL をダブルジェット法で 30 秒間にわたり添加し核形成を行った。この時、KBr の過剰濃度を一定に保った。KBr を 6 g 添加し、75℃ に昇温し熟成した。熟成終了後、コハク化ゼラチンを 15 g、および前述のトリメリット化ゼラチンを 20 g 添加した。pH を 5.5 に調整した。AgNO<sub>3</sub> 30 g を含む水溶液 150 mL と KBr 水溶液をダブルジェット法で 16 分間にわたり添加した。この時、銀電位を飽和カロメル電極に対して -25 mV に保った。さらに、AgNO<sub>3</sub> 110 g を含む水溶液と KBr 水溶液をダブルジェット法で最終流量が初期流量の 1.2 倍になるように流量加速して 15 分間にわたり添加した。この時、サイズが 0.03 μm の AgI 微粒子乳剤をヨウ化銀含有率が 3.8% になるように同時に流量加速して添加し、かつ銀電位を -25 mV に保った。AgNO<sub>3</sub> 35 g を含む水溶液 132 mL と KBr 水溶液をダブルジェット法で 7 分間にわたり添加した。添加終了時の電位を -20 mV になるように KBr 水溶液の添加を調整した。KBr を添加し、電位を -60 mV にした後、ベンゼンチオスルホン酸ナトリウム 1 mg を添加し、さらにカルシウム濃度が 1 ppm の石灰処理ゼラチンを 13 g 添加した。添加終了後、分子量 15000 の低分子量ゼラチン水溶液と AgNO<sub>3</sub> 水溶液と KI 水溶液を特開平 10-43570 号に記載の磁気カップリング誘導型攪拌機を有する別のチ

ヤンバー内で添加直前前混合して調製した粒子サイズ（球相当径） $0.008\mu\text{m}$ のAgI微粒子乳剤をKI換算で $8.0\text{g}$ 連続的に添加しつつ、 $\text{AgNO}_3\ 70\text{g}$ を含む水溶液 $250\text{mL}$ 及びKBr水溶液を電位を $-60\text{mV}$ に保ちながら20分間にわたり添加した。このとき、黄血塩を銀1モルに対して $1.0\times 10^{-5}$ モル添加した。水洗した後、カルシウム濃度 $1\text{ppm}$ の石灰処理ゼラチン $80\text{g}$ を添加し、 $40^\circ\text{C}$ で $\text{pH}\ 5.8$ 、 $\text{pAg}\ 8.7$ に調整した。

## 【0150】

上記乳剤のカルシウム、マグネシウム及びストロンチウムの含有量をICP発光分光分析法により測定したところ、それぞれ $15\text{ppm}$ 、 $2\text{ppm}$ 及び $1\text{ppm}$ であった。

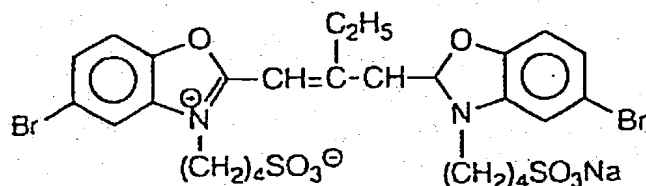
## 【0151】

化学増感は、増感色素1、2、3を増感色素4、5、6に変更し、かつ添加量をそれぞれ $7.73\times 10^{-4}$ モル、 $1.65\times 10^{-4}$ モル、 $6.20\times 10^{-5}$ モルとする以外はEm-Aと同様にして化学増感を行い、Em-Eを調製した。

## 【0152】

## 【化10】

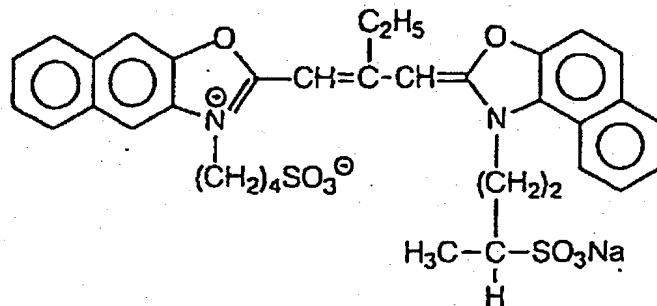
増感色素4



## 【0153】

## 【化11】

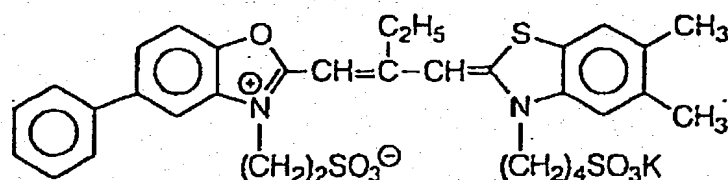
増感色素5



## 【0154】

【化 12】

増感色素 6



【0155】

(Em-Fの調製) 分子量15000の低分子量ゼラチン1.0g、KBr 1.0gを含む水溶液1200mLを35℃に保ち、激しく攪拌した。AgNO<sub>3</sub> 1.9gを含む水溶液30mL、KBr 1.5gと分子量15000の低分子量ゼラチン0.7gを含む水溶液30mLをダブルジェット法で30秒間にわたり添加し核形成を行った。この時、KBrの過剰濃度を一定に保った。KBrを5g添加し、75℃に昇温し熟成した。熟成終了後、コハク化ゼラチン20gとフタル化ゼラチン15gを添加した。pHを5.5に調整した。AgNO<sub>3</sub> 30gを含む水溶液150mLとKBr水溶液をダブルジェット法で16分間にわたり添加した。この時、銀電位を飽和カロメル電極に対して-25mVに保った。さらに、AgNO<sub>3</sub> 110gを含む水溶液とKBr水溶液をダブルジェット法で最終流量が初期流量の1.2倍になるように流量加速して15分間にわたり添加した。この時、サイズが0.03μmのAgI微粒子乳剤をヨウ化銀含有率が3.8%になるように同時に流量加速して添加し、かつ銀電位を-25mVに保った。AgNO<sub>3</sub> 35gを含む水溶液132mLとKBr水溶液をダブルジェット法で7分間にわたり添加した。KBr水溶液を添加して電位を-60mVに調整した後、サイズが0.03μmのAgI微粒子乳剤をKI換算で9.2g添加した。ベンゼンチオスルホン酸ナトリウム1mgを添加し、さらにカルシウム濃度が1ppmの石灰処理ゼラチンを13g添加した。添加終了後、AgNO<sub>3</sub> 70gを含む水溶液250mL及びKBr水溶液を電位を60mVに保ちながら20分間にわたり添加した。このとき、黄血塩を銀1モルに対して $1.0 \times 10^{-5}$ モル添加した。水洗した後、カルシウム濃度1ppmの石灰処理ゼラチン80gを添加し、40℃でpH5.8、pAg8.7に調整した。

【0156】

上記乳剤のカルシウム、マグネシウム及びストロンチウムの含有量をICP発光分光分析法により測定したところ、それぞれ15 ppm、2 ppm及び1 ppmであった。

## 【0157】

化学増感は、増感色素1、2、3を増感色素4、5、6に置き換え、添加量をそれぞれ $8.50 \times 10^{-4}$ モル、 $1.82 \times 10^{-4}$ モル、 $6.82 \times 10^{-5}$ モルとする以外はEm-Bと同様にして化学増感を行い、Em-Fを調製した。

## 【0158】

(Em-Gの調製) 分子量15000の低分子量ゼラチン1.0 g、KBr 1.0 gを含む水溶液1200 mLを35℃に保ち、激しく攪拌した。AgNO<sub>3</sub> 1.9 gを含む水溶液30 mL、KBr 1.5 gと分子量15000の低分子量ゼラチン0.7 gを含む水溶液30 mLをダブルジェット法で30秒間にわたり添加し核形成を行った。この時、KBrの過剰濃度を一定に保った。KBrを1.5 g添加し、75℃に昇温し熟成した。熟成終了後、前述のトリメリット化ゼラチン15 gと前述のフタル化ゼラチン20 gを添加した。pHを5.5に調整した。AgNO<sub>3</sub> 30 gを含む水溶液150 mLとKBr水溶液をダブルジェット法で16分間にわたり添加した。この時、銀電位を飽和カロメル電極に対して-25 mVに保った。さらに、AgNO<sub>3</sub> 110 gを含む水溶液とKBr水溶液をダブルジェット法で最終流量が初期流量の1.2倍になるように流量加速して15分間にわたり添加した。この時、サイズが0.03 μmのAgI微粒子乳剤をヨウ化銀含有率が3.8%になるように同時に流量加速して添加し、かつ銀電位を-25 mVに保った。AgNO<sub>3</sub> 35 gを含む水溶液132 mLとKBr水溶液をダブルジェット法で7分間にわたり添加した。電位を-60 mVになるようにKBr水溶液の添加を調整した。サイズが0.03 μmのAgI微粒子乳剤をKI換算で7.1 g添加した。ベンゼンチオスルホン酸ナトリウム1 mgを添加し、さらにカルシウム濃度が1 ppmの石灰処理ゼラチンを13 g添加した。添加終了後、AgNO<sub>3</sub> 70 gを含む水溶液250 mL及びKBr水溶液を電位を60 mVに保ちながら20分間にわたり添加した。このとき、黄血塩を銀1モルに対して $1.0 \times 10^{-5}$ モル添加した。水洗した後、カルシウム濃度1

p p m の石灰処理ゼラチン 80 g を添加し、40℃でpH 5.8、pAg 8.7 に調整した。

【0159】

上記乳剤のカルシウム、マグネシウム及びストロンチウムの含有量をICP発光分光分析法により測定したところ、それぞれ15 p p m、2 p p m及び1 p p mであった。

【0160】

増感色素1、2、3を増感色素4、5、6に変更し、それぞれの添加量を1.00×10<sup>-3</sup>モル、2.15×10<sup>-4</sup>モル、8.06×10<sup>-5</sup>モルとする以外はEm-Cと同様にしてEm-Gを調製した。

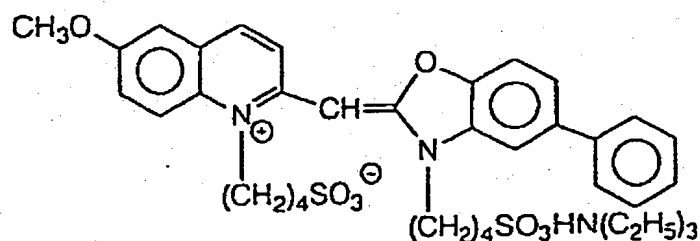
【0161】

(Em-Jの調製) Em-Bの調製において、化学増感前に添加する増感色素を増感色素7、8に変更し、それぞれの添加量を7.65×10<sup>-4</sup>モル、2.74×10<sup>-4</sup>モルとする以外はEm-Bと同様にしてEm-Jを調製した。

【0162】

【化13】

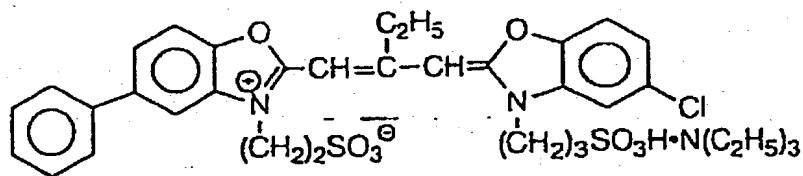
増感色素7



【0163】

【化14】

増感色素8



【0164】

(Em-Lの調製) (臭化銀種晶乳剤の調製) 平均球相当径0.6 μm、

アスペクト比 9.0、乳剤 1 kg 当たりに銀 1.16 モル、ゼラチン 66 g を含む臭化銀平板乳剤を用意した。

## 【0165】

(成長過程 1) 臭化カリウム 1.2 g と 98% のコハク化率のコハク化ゼラチンを含む水溶液 1250 g に変成シリコンオイルを 0.3 g 添加した。0.086 ml の銀を含む上記臭化銀平板乳剤を添加した後 78℃ に保ち攪拌した。硝酸銀 18.1 g を含む水溶液と、上記 0.037  $\mu$ m の沃化銀微粒子を添加する銀に対して 5.4 モルになるように添加した。更にこの時臭化カリウム水溶液をダブルジェットで pAg が 8.1 になるように調整しながら添加した。

## 【0166】

(成長過程 2) ベンゼンチオスルホン酸ナトリウム 2 mg を添加した後、3,5-ジスルホカテコール 2 ナトリウム塩 0.45 g、二酸化チオ尿素 2.5 mg を添加した。

## 【0167】

更に硝酸銀 95.7 g を含む水溶液と、臭化カリウム水溶液をダブルジェットで加速しながら 66 分かけて添加した。この時上記 0.037  $\mu$ m の沃化銀微粒子を添加する銀に対して 7.0 モルになるように添加した。この時 pAg が 8.1 になるように、上記ダブルジェットの臭化カリウム量を調整した。添加終了後、ベンゼンチオスルホン酸ナトリウム 2 mg を加えた。

## 【0168】

(成長過程 3) 硝酸銀 19.5 g を含む水溶液と、臭化カリウム水溶液をダブルジェットで 16 分かけて添加した。この時 pAg が 7.9 になるように臭化カリウム水溶液量を調整した。

## 【0169】

(難溶性ハロゲン化銀乳剤の添加 4) 上記ホスト粒子を臭化カリウム水溶液にて 9.3 に調整した後、上記 0.037  $\mu$ m の沃化銀微粒子乳剤 25 g を 20 秒以内に急激に添加した。

## 【0170】

(最外殻層形成 5) 更に硝酸銀 34.9 g を含む水溶液を 22 分間かけて



添加した。

【0171】

この乳剤は平均アスペクト比9.8、平均球相当径1.4  $\mu\text{m}$ の平板粒子で、平均沃化銀含有量は5.5モルであった。

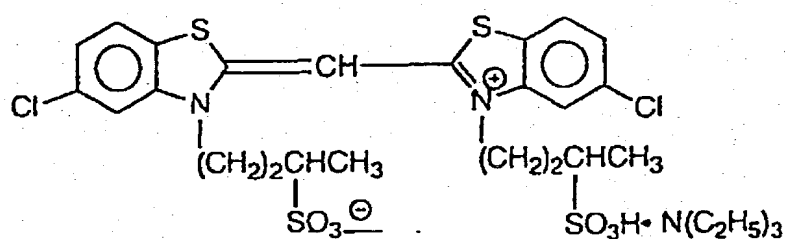
【0172】

〔化学増感〕 水洗した後、コハク化率98%のコハク化ゼラチン、硝酸カルシウムを添加し40℃でpH5.8、pAg8.7に調整した。60℃に昇温し、0.07  $\mu\text{m}$ の臭化銀微粒子乳剤を $5 \times 10^{-3}$ モル添加し、20分後に増感色素9、10、11を添加した。その後チオシアン酸カリウム、塩化金酸、チオ硫酸ナトリウム、N,N-ジメチルセレノウレア、化合物4を添加し最適に化学増感した。化学増感終了20分前に化合物3を添加し、化学増感終了時に化合物5を添加した。ここで、最適に化学増感するとは、1/100で露光した時の感度が最高になるように増感色素ならびに各化合物をハロゲン化銀1molあたり $10^{-1}$ から $10^{-8}$ molの添加量範囲から選択したことを意味する。

【0173】

【化15】

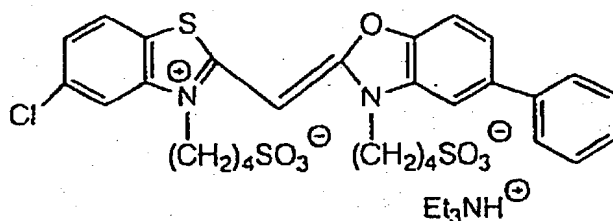
増感色素9



【0174】

【化16】

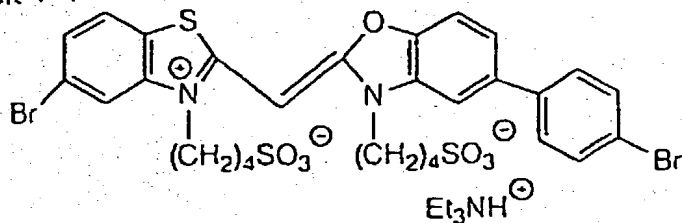
増感色素10



【0175】

【化 17】

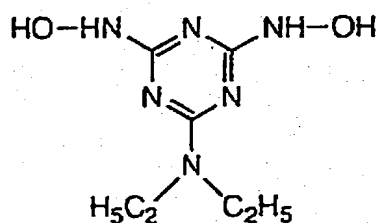
増感色素 11



【0176】

【化 18】

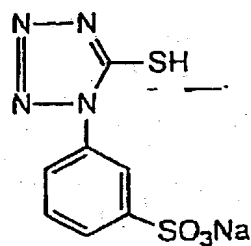
化合物 4



【0177】

【化 19】

化合物 5



【0178】

(Em-Oの調製) 攪拌機を備えた反応容器に、ゼラチン水溶液(蒸留水 1250 mL、脱イオンゼラチン 48 g、KBr 0.75 g)を入れ、溶液の温度を 70℃に保持した。この溶液中に AgNO<sub>3</sub>水溶液 276 mL (AgNO<sub>3</sub> 12.0 gを含む)と等モル濃度の KBr 水溶液をコントロールダブルジェット添加法により 7 分間かけて pAg 7.26 に保ちながら添加した。そして 68℃に降温し、二酸化チオ尿素 (0.05wt%) を 7.6 mL を添加した。

【0179】

続いて AgNO<sub>3</sub>水溶液 592.9 mL (AgNO<sub>3</sub> 108.0 gを含む)と

等モル濃度の K B r と K I の混合水溶液 (2. 0 モル % K I) をコントロールドダブルジェット添加法により 1 8 分 3 0 秒間かけて p A g 7. 3 0 に保ちながら添加した。また、添加終了 5 分前にチオスルホン酸 (0.1wt%) を 1 8. 0 m L 添加した。

## 【0 1 8 0】

得られた粒子は球相当径 0. 1 9  $\mu$  m、平均沃化銀含有率 1. 8 モル % の立方体粒子であった。

## 【0 1 8 1】

E m - O は通常のプロキュレーション法による脱塩・水洗を行って再分散させた後、4 0  $^{\circ}$  C で p H 6. 2、p A g 7. 6 に調整した。

## 【0 1 8 2】

続いて、E m - O について以下の様な分光および化学増感を施した。

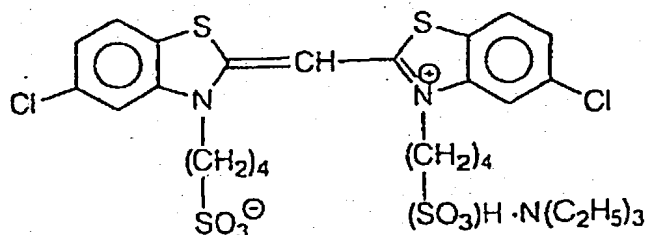
## 【0 1 8 3】

先ず、増感色素 1 0、増感色素 1 1、増感色素 1 2 を銀 1 モルあたり、それぞれ  $3. 3 7 \times 1 0^{-4}$  モル / モル、K B r  $8. 8 2 \times 1 0^{-4}$  モル / モル、チオ硫酸ナトリウム  $8. 8 3 \times 1 0^{-5}$  モル / モル、水溶液チオシアン酸カリウム  $5. 9 5 \times 1 0^{-4}$  モル / モルおよび塩化金酸カリウム  $3. 0 7 \times 1 0^{-5}$  モル / モルを添加して 6 8  $^{\circ}$  C で熟成を行った。なお、熟成時間は、1 / 1 0 0 秒露光の感度が最高となる様に調節した。

## 【0 1 8 4】

## 【化 2 0】

増感色素 12



## 【0 1 8 5】

(E m - D、H、I、K、M、N) 平板状粒子の調製には、特開平 1 - 1 5 8 4 2 6 号の実施例に従い、低分子量ゼラチンを使用している。また、特開平 3

— 2 3 7 4 5 0 号の実施例に従い、表 2 に記載の分光増感色素とチオシアン酸ナトリウムの存在下に金増感、硫黄増感とセレン増感が施されている。乳剤 D、H、I、K には I r、F e を最適含量含んでいる。乳剤 M、N は、特開平 2 - 1 9 1 9 3 8 号の実施例に従い、二酸化チオ尿素とチオスルホン酸を用いて粒子調製時に還元増感が施されている。

【0 1 8 6】

【表 2】

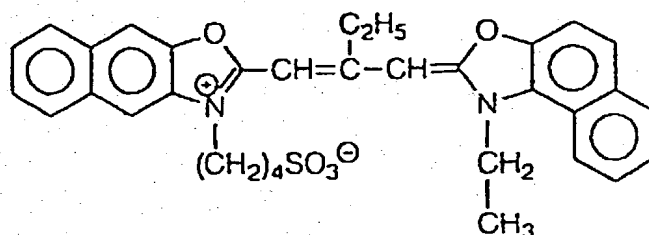
表 2

乳剤名	増感色素	添加量 ( $\mu\text{L}/\mu\text{L}$ 銀)
Em-D	増感色素 1	$5.44 \times 10^{-4}$
	増感色素 2	$2.35 \times 10^{-4}$
	増感色素 3	$7.26 \times 10^{-6}$
Em-H	増感色素 8	$6.52 \times 10^{-4}$
	増感色素 13	$1.35 \times 10^{-4}$
	増感色素 6	$2.48 \times 10^{-5}$
Em-I	増感色素 8	$6.09 \times 10^{-4}$
	増感色素 13	$1.26 \times 10^{-4}$
	増感色素 6	$2.32 \times 10^{-5}$
Em-K	増感色素 7	$6.27 \times 10^{-4}$
	増感色素 8	$2.24 \times 10^{-4}$
Em-M	増感色素 9	$2.43 \times 10^{-4}$
	増感色素 10	$2.43 \times 10^{-4}$
	増感色素 11	$2.43 \times 10^{-4}$
Em-N	増感色素 9	$3.28 \times 10^{-4}$
	増感色素 10	$3.28 \times 10^{-4}$
	増感色素 11	$3.28 \times 10^{-4}$

【0 1 8 7】

## 【化 2 1】

増感色素 13



【0 1 8 8】

【表 3】

表 3

乳剤名	平均3- (%)	球相当径 ( $\mu\text{m}$ )	7 $\lambda$ 外比	円相当径 ( $\mu\text{m}$ )	粒子厚み ( $\mu\text{m}$ )	形状
A	4	0.92	14	2	0.14	平板
B	5	0.8	12	1.6	0.13	平板
C	4.7	0.51	7	0.85	0.12	平板
D	3.9	0.37	2.7	0.4	0.15	平板
E	5	0.92	14	2	0.14	平板
F	5.5	0.8	12	1.6	0.13	平板
G	4.7	0.51	7	0.85	0.12	平板
H	3.7	0.49	3.2	0.58	0.18	平板
I	2.8	0.29	1.2	0.27	0.23	平板
J	5	0.8	12	1.6	0.13	平板
K	3.7	0.47	3	0.53	0.18	平板
L	5.5	1.4	9.8	2.62	0.27	平板
M	8.8	0.64	5.2	0.85	0.16	平板
N	3.7	0.37	4.6	0.55	0.12	平板
O	1.8	0.19	-	-	-	立方体

【0 1 8 9】

表 3 において、平板状粒子には、高圧電子顕微鏡を用いると、特開平 3 - 2 3 7 4 5 0 号に記載されているような転位線が観察される。

【0 1 9 0】

1) 支持体 本実施例で用いた支持体は、下記の方法により作成した。

【0 1 9 1】

1) 第1層及び下塗り層 厚さ90  $\mu\text{m}$  のポリエチレンナフタレート支持体について、その各々の両面に、処理雰囲気圧力0.2 Torr、雰囲気気体中の $\text{H}_2\text{O}$ 分圧75%、放電周波数30 kHz、出力2500 W、処理強度0.5 kV  $\cdot \text{A} \cdot \text{分}/\text{m}^2$ でグロー放電処理を施した。この支持体上に、第1層として下記組成の塗布液を特公昭58-4589号公報のバー塗布法を用いて、5 mL/ $\text{m}^2$ の塗布量で塗布した。

## 【0192】

導電性微粒子分散液 ( $\text{SnO}_2/\text{Sb}_2\text{O}_5$ 粒子濃度 50 重量部

10%の水分散液、1次粒子径0.005  $\mu\text{m}$ の

2次凝集体でその平均粒径が0.05  $\mu\text{m}$ )

ゼラチン 0.5 重量部

水 49 重量部

ポリグリセロールポリグリシジルエーテル 0.16 重量部

ポリ(重合度20)オキシエチレン 0.1 重量部

ソルビタンモノラウレート。

## 【0193】

さらに、第1層を塗設後、直径20 cmのステンレス巻芯に巻付けて、110  $^{\circ}\text{C}$  (PEN支持体の $T_g$ : 119  $^{\circ}\text{C}$ )で48時間加熱処理し熱履歴させてアニール処理をした後、支持体をはさみ第1層側と反対側に乳剤用の下塗り層として下記組成の塗布液をバー塗布法を用いて、10 mL/ $\text{m}^2$ の塗布量で塗布した。

## 【0194】

ゼラチン 1.01 重量部

サリチル酸 0.30 重量部

レゾルシン 0.40 重量部

ポリ(重合度10)オキシエチレンノニルフェニルエーテル

0.11 重量部

水 3.53 重量部

メタノール 84.57 重量部

n-プロパノール 10.08 重量部。

## 【0195】

さらに、後述する第2、第3層を、第1層の上に順に塗設し、最後に、後述する組成のカラーネガ感光材料を反対側に重層塗布することで、ハロゲン化銀乳剤層付き透明磁気記録媒体を作製した。

## 【0196】

2) 第2層(透明磁気記録層) ①磁性体の分散 Co被着 $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>磁性体(平均長軸長: 0.25 $\mu$ m、S<sub>BET</sub>: 39m<sup>2</sup>/g、Hc: 831 Oe、 $\sigma_s$ : 77.1emu/g、 $\sigma_r$ : 37.4emu/g) 1100重量部、水220重量部及びシランカップリング剤〔3-(ポリ(重合度10)オキシエチニル)オキシプロピル トリメトキシシラン〕165重量部を添加して、オープンニーダーで3時間良く混練した。この粗分散した粘性のある液を70℃で1昼夜乾燥し水を除去した後、110℃で1時間加熱処理し、表面処理をした磁気粒子を作製した。

## 【0197】

さらに以下の処方で、再びオープンニーダーにて4時間混練した。

## 【0198】

上記表面処理済み磁気粒子	855	g
ジアセチルセルロース	25.3	g
メチルエチルケトン	136.3	g
シクロヘキサノン	136.3	g

さらに、以下の処方で、サンドミル(1/4Gのサンドミル)にて2000rpm、4時間微細分散した。メディアは1mm $\Phi$ のガラスビーズを用いた。

## 【0199】

上記混練液	45	g
ジアセチルセルロース	23.7	g
メチルエチルケトン	127.7	g
シクロヘキサノン	127.7	g

さらに、以下の処方で、磁性体含有中間液を作製した。

## 【0200】

## ②磁性体含有中間液の作製

上記磁性体微細分散液 674 g

ジアセチルセルロース溶液 24280 g

(固形分 4.34%、溶媒:メチルエチルケトン/シクロヘキサノン=1/1)

シクロヘキサノン 46 g

これらを混合した後、ディスパーにて攪拌し、「磁性体含有中間液」を作製した。

## 【0201】

以下の処方では本発明で用いる $\alpha$ -アルミナ研磨材分散液を作製した。

## 【0202】

(a) スミコランダム AA-1.5 (平均 1 次粒子径 1.5  $\mu\text{m}$ 、比表面積 1.3  $\text{m}^2/\text{g}$ )。

## 【0203】

粒子分散液の作製

スミコランダム AA-1.5 152 g

シランカップリング剤 KBM903 (信越シリコーン社製) 0.48 g

ジアセチルセルロース溶液 227.52 g

(固形分 4.5%、溶媒:メチルエチルケトン/シクロヘキサノン=1/1)。

## 【0204】

上記処方にて、セラミックコートしたサンドミル (1/4 G のサンドミル) を用いて 800 rpm、4 時間微細分散した。メディアは 1 mm  $\Phi$  のジルコニアビーズを用いた。

## 【0205】

(b) コロイダルシリカ粒子分散液 (微小粒子) 日産化学 (株) 製の「MEK-ST」を使用した。

## 【0206】

これは、メチルエチルケトン分散媒とした、平均 1 次粒子径 0.015  $\mu\text{m}$  のコロイダルシリカの分散液であり、固形分は 30% である。

## 【0207】



## ③第2層塗布液の作製

上記磁性体含有中間液 19053 g

ジアセチルセルロース溶液 264 g

(固形分4.5%、溶媒:メチルエチルケトン/シクロヘキサノン=1/1)

コロイダルシリカ分散液「MEK-ST」[分散液b] 128 g

(固形分30%)

AA-1.5分散液[分散液a] 12 g

ミリオネートMR-400(日本ポリウレタン(株)製)希釈液 203 g

(固形分20%、希釈溶剤:メチルエチルケトン/シクロヘキサノン=1/1)

メチルエチルケトン 170 g

シクロヘキサノン 170 g。

【0208】

上記を混合・攪拌した塗布液をワイヤーバーにて、塗布量 $29.3 \text{ mL/m}^2$ になるように塗布した。乾燥は $110^\circ\text{C}$ で行った。乾燥後の磁性層としての厚みは $1.0 \mu\text{m}$ だった。

【0209】

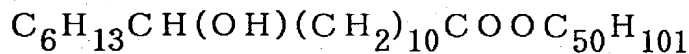
3) 第3層(高級脂肪酸エステル滑り剤含有層) ①滑り剤の分散原液の作製

下記のア液を $100^\circ\text{C}$ 加温溶解し、イ液に添加後、高圧ホモジナイザーで分散し、滑り剤の分散原液を作製した。

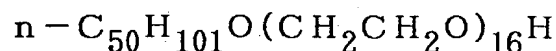
【0210】

ア液

下記化合物 399 重量部



下記化合物 171 重量部



シクロヘキサノン 830 重量部。

【0211】

イ液

シクロヘキサノン 8600 重量部。

【0212】

②球状無機粒子分散液の作製 以下の処方にて、球状無機粒子分散液 [c1] を作製した。

【0213】

イソプロピルアルコール 93.54 重量部

シランカップリング剤 KBM903 (信越シリコン社製)

化合物 1-1 :  $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}_2$

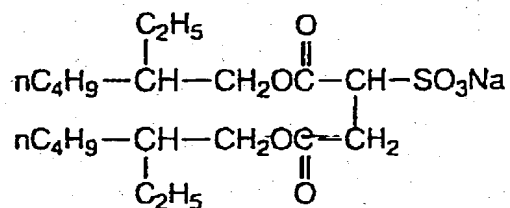
5.53 重量部

化合物 2-1

2.93 重量部

【0214】

【化22】



【0215】

シーホスタ KEP50

88.00 重量部

(非晶質球状シリカ、平均粒子径 0.5 μm、日本触媒 (株) 製)。

【0216】

上記処方にて 10 分間攪拌後、更に以下を追添する。

【0217】

ジアセトンアルコール

252.93 重量部。

【0218】

上記液を氷冷・攪拌しながら、超音波ホモジナイザー「SONIFIER450 (BRANSON (株) 製)」を用いて 3 時間分散し、球状無機粒子分散液 c1 を完成させた。

【0219】

③球状有機高分子粒子分散液の作製 以下の処方にて、球状有機高分子粒子分散液 [c2] を作製した。

## 【0 2 2 0】

X C 9 9 - A 8 8 0 8 (東芝シリコン (株) 製、球状架橋ポリシロキサン粒子、平均粒径  $0.9 \mu\text{m}$ )

6 0 重量部

メチルエチルケトン

1 2 0 重量部

シクロヘキサノン

1 2 0 重量部

(固形分 2 0 %、溶媒：メチルエチルケトン／シクロヘキサノン = 1 / 1)。

## 【0 2 2 1】

氷冷・攪拌しながら、超音波ホモジナイザー「SONIFIER 4 5 0 (BRANSON (株) 製)」を用いて 2 時間分散し球状有機高分子粒子分散液 c 2 を完成させた。

## 【0 2 2 2】

④第 3 層塗布液の作製 前述、滑り剤分散原液 5 4 2 g に下記を加え第 3 層塗布液とした。

## 【0 2 2 3】

ジアセトンアルコール

5 9 5 0 g

シクロヘキサノン

1 7 6 g

酢酸エチル

1 7 0 0 g

上記シーホスタ K E P 5 0 分散液 [c 1]

5 3 . 1 g

上記球状有機高分子粒子分散液 [c 2]

3 0 0 g

F C 4 3 1

2 . 6 5 g

(3 M (株) 製、固形分 5 0 %、溶剤：酢酸エチル)

B Y K 3 1 0

5 . 3 g

(B Y K ケミジャパン (株) 製、固形分含量 2 5 %)。

## 【0 2 2 4】

上記第 3 層塗布液を第 2 層の上に  $10.35 \text{ mL} / \text{m}^2$  の塗布量で塗布し、 $110^\circ\text{C}$  で乾燥後、更に  $97^\circ\text{C}$  で 3 分間後乾燥した。

## 【0 2 2 5】

4) 感光層の塗設 次に、前記で得られたバック層の反対側に、下記の組成の各層を重層塗布し、カラーネガフィルムを作成した。

## 【0226】

(感光層の組成) 各層に使用する素材の主なものは下記のように分類されている；

ExC：シアンカプラー

UV：紫外線吸収剤

ExM：マゼンタカプラー

HBS：高沸点有機溶剤

ExY：イエローカプラー

H：ゼラチン硬化剤

(具体的な化合物は以下の記載で、記号の次に数値が付けられ、後ろに化学式が挙げられている)。

## 【0227】

各成分に対応する数字は、 $g/m^2$ 単位で表した塗布量を示し、ハロゲン化銀については銀換算の塗布量を示す。

## 【0228】

## 第1層 (第1ハレーション防止層)

黒色コロイド銀	銀	0.122
0.07 $\mu m$ のヨウ臭化銀乳剤	銀	0.01
ゼラチン		0.919
ExC-1		0.002
ExC-3		0.002
Cpd-2		0.001
HBS-1		0.005
HBS-2		0.002。

## 【0229】

## 第2層 (第2ハレーション防止層)

黒色コロイド銀	銀	0.055
ゼラチン		0.425
ExF-1		0.002

固体分散染料 E x F - 9

0. 1 2 0

H B S - 1

0. 0 7 4。

【 0 2 3 0 】

第 3 層 (低感度赤感乳剤層)

E m - D

銀

0. 5 7 7

E m - C

銀

0. 3 4 7

E x C - 1

0. 1 8 8

E x C - 2

0. 0 1 1

E x C - 3

0. 0 7 5

E x C - 4

0. 1 2 1

E x C - 5

0. 0 1 0

E x C - 6

0. 0 0 7

C p d - 2

0. 0 2 5

C p d - 4

0. 0 2 5

C p d - 7

0. 0 5 0

C p d - 8

0. 0 5 0

H B S - 1

0. 1 1 4

H B S - 5

0. 0 3 8

ゼラチン

1. 4 7 4。

【 0 2 3 1 】

第 4 層 (中感度赤感乳剤層)

E m - B

銀

0. 4 3 1

E m - C

銀

0. 4 3 2

E x C - 1

0. 1 5 4

E x C - 2

0. 0 6 8

E x C - 3

0. 0 1 8

E x C - 4

0. 1 0 3

E x C - 5

0. 0 2 3

E x C - 6

0. 0 1 0

C p d - 2	0. 0 3 6
C p d - 4	0. 0 2 8
C p d - 7	0. 0 1 0
C p d - 8	0. 0 1 0
H B S - 1	0. 1 2 9
ゼラチン	1. 0 8 6。

【 0 2 3 2 】

第 5 層 (高感度赤感乳剤層)

E m - A	銀	1. 1 0 8
E x C - 1		0. 1 8 0
E x C - 3		0. 0 3 5
E x C - 6		0. 0 2 9
C p d - 2		0. 0 6 4
C p d - 4		0. 0 7 7
C p d - 7		0. 0 4 0
C p d - 8		0. 0 4 0
H B S - 1		0. 3 2 9
H B S - 2		0. 1 2 0
ゼラチン		1. 2 4 5。

【 0 2 3 3 】

第 6 層 (中間層)

C p d - 1	0. 0 9 4
C p d - 9	0. 3 6 9
固体分散染料 E x F - 4	0. 0 3 0
H B S - 1	0. 0 4 9
ポリエチルアクリレートラテックス	0. 0 8 8
ゼラチン	0. 8 8 6。

【 0 2 3 4 】

第 7 層 (赤感層へ重層効果を与える層)

Em-J	銀	0. 293
Em-K	銀	0. 293
Cpd-4		0. 030
ExM-2		0. 120
ExM-3		0. 016
ExY-1		0. 016
ExY-6		0. 036
Cpd-6		0. 011
HB S-1		0. 090
HB S-3		0. 003
HB S-5		0. 030
ゼラチン		0. 610。

【0235】

第8層（低感度緑感乳剤層）

Em-H	銀	0. 329
Em-G	銀	0. 333
Em-I	銀	0. 088
ExM-2		0. 378
ExM-3		0. 047
ExY-1		0. 017
HB S-1		0. 098
HB S-3		0. 010
HB S-4		0. 077
HB S-5		0. 548
Cpd-5		0. 010
Cpd-6		0. 007
ゼラチン		1. 470。

【0236】

第9層（中感度緑感乳剤層）

Em-F	銀	0. 4 5 7
ExM-2		0. 0 3 2
ExM-3		0. 0 2 9
ExM-4		0. 0 2 9
ExY-1		0. 0 0 7
ExC-6		0. 0 1 0
HB S-1		0. 0 6 5
HB S-3		0. 0 0 2
HB S-5		0. 0 2 0
Cp d-5		0. 0 0 4
Cp d-6		0. 0 1 1
Cp d-7		0. 0 1 0
ゼラチン		0. 4 4 6.

【 0 2 3 7 】

第 1 0 層 (高感度緑感乳剤層)

Em-E	銀	0. 7 9 4
ExC-6		0. 0 0 2
ExM-1		0. 0 1 3
ExM-2		0. 0 1 1
ExM-3		0. 0 3 0
ExM-4		0. 0 1 7
ExY-5		0. 0 0 3
Cp d-3		0. 0 0 4
Cp d-4		0. 0 0 7
Cp d-5		0. 0 1 0
Cp d-7		0. 0 1 0
HB S-1		0. 1 4 8
HB S-5		0. 0 3 7
ポリエチルアクリレートラテックス		0. 0 9 9



ゼラチン 0. 9 3 9。

## 【0 2 3 8】

## 第 1 1 層 (イエローフィルター層)

C p d - 1 0. 0 9 4

固体分散染料 E x F - 2 0. 1 5 0

固体分散染料 E x F - 5 0. 0 1 0

油溶性染料 E x F - 7 0. 0 1 0

H B S - 1 0. 0 4 9

ゼラチン 0. 6 3 0。

## 【0 2 3 9】

## 第 1 2 層 (低感度青感乳剤層)

E m - O 銀 0. 1 1 2

E m - M 銀 0. 3 2 0

E m - N 銀 0. 2 4 0

E x C - 1 0. 0 2 7

E x Y - 1 0. 0 2 7

E x Y - 2 0. 8 9 0

E x Y - 6 0. 1 2 0

C p d - 2 0. 1 0 0

C p d - 3 0. 0 0 4

C p d - 6 0. 0 0 9

H B S - 1 0. 2 2 2

H B S - 5 0. 0 7 4

ゼラチン 2. 0 5 8。

## 【0 2 4 0】

## 第 1 3 層 (高感度青感乳剤層)

E m - L 銀 0. 7 1 4

E x Y - 2 0. 2 1 1

C p d - 2 0. 0 7 5

C p d - 3	0. 0 0 1
H B S - 1	0. 0 7 1
ゼラチン	0. 6 7 8。

## 【0 2 4 1】

## 第 1 4 層 (第 1 保護層)

0. 0 7 $\mu$ m のヨウ臭化銀乳剤	銀	0. 3 0 1
UV - 1		0. 2 1 1
UV - 2		0. 1 3 2
UV - 3		0. 1 9 8
UV - 4		0. 0 2 6
F - 1 8		0. 0 0 9
S - 1		0. 0 8 6
H B S - 1		0. 1 7 5
H B S - 4		0. 0 5 0
ゼラチン		1. 9 8 4。

## 【0 2 4 2】

## 第 1 5 層 (第 2 保護層)

H - 1	0. 4 0 0
B - 1 (直径 1. 7 $\mu$ m)	0. 0 5 0
B - 2 (直径 1. 7 $\mu$ m)	0. 1 5 0
B - 3	0. 0 5 0
S - 1	0. 2 0 0
ゼラチン	0. 7 5 0。

## 【0 2 4 3】

更に、各層に適宜、保存性、処理性、圧力耐性、防黴・防菌性、帯電防止性及び塗布性をよくするために、W - 1 ないし W - 6、B - 4 ないし B - 6、F - 1 ないし F - 1 7 及び、鉛塩、白金塩、イリジウム塩、ロジウム塩が含有されている。

## 【0 2 4 4】

有機固体分散染料の分散物の調製 第 1 1 層の E x F - 2 を次の方法で分散した。

## 【 0 2 4 5 】

E x F - 2 のウェットケーキ ( 1 7 . 6 重量 % の水を含む )      2 . 8 0 0 k g

オクチルフェニルジエトキシシメタンスルホン酸ナトリウム

( 3 1 重量 % 水溶液 )      0 . 3 7 6 k g

F - 1 5 ( 7 % 水溶液 )      0 . 0 1 1 k g

水      4 . 0 2 0 k g

計      7 . 2 1 0 k g

( N a O H で p H = 7 . 2 に調整 ) 。

## 【 0 2 4 6 】

上記組成のスラリーをディゾルバーで攪拌して粗分散した後、アジテータミル L M K - 4 を用い、周速 1 0 m / s 、吐出量 0 . 6 k g / m i n 、 0 . 3 m m 径のジルコニアビーズ充填率 8 0 % で分散液の吸光度比が 0 . 2 9 になるまで分散し、固体微粒子分散物を得た。染料微粒子の平均粒径は 0 . 2 9  $\mu$  m であった。

## 【 0 2 4 7 】

同様にして、E x F - 4 、及び E x F - 9 の固体分散物を得た。染料微粒子の平均粒径はそれぞれ、0 . 2 8  $\mu$  m 、 0 . 4 9  $\mu$  m であった。E x F - 5 は欧州特許第 5 4 9 , 4 8 9 A の実施例 1 に記載の微小析出 ( M i c r o p r e c i p i t a t i o n ) 分散方法により分散した。平均粒径は 0 . 0 6  $\mu$  m であった。

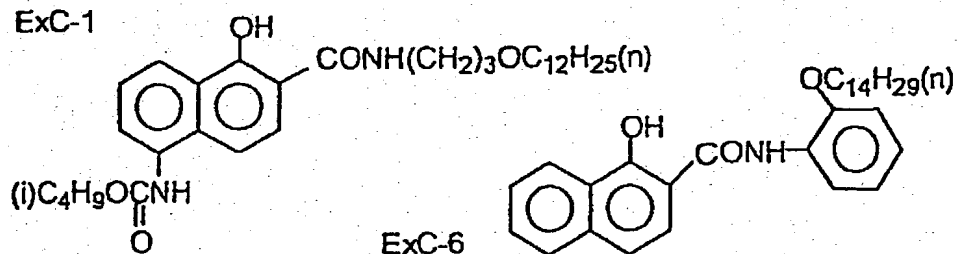
## 【 0 2 4 8 】

以下、各層の作製に用いた化合物を示す。

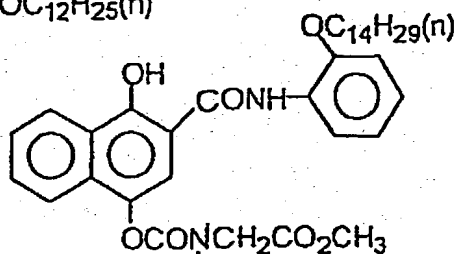
## 【 0 2 4 9 】

【化 2 3】

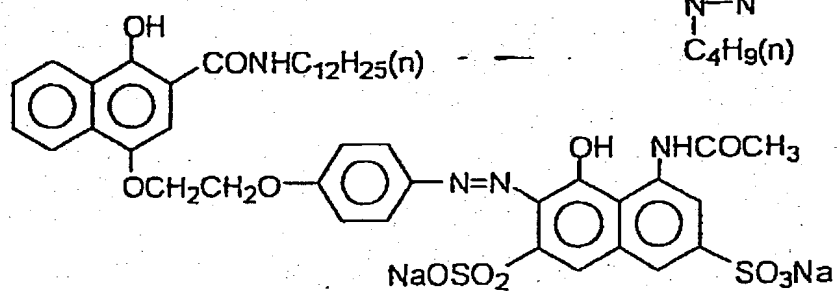
ExC-1



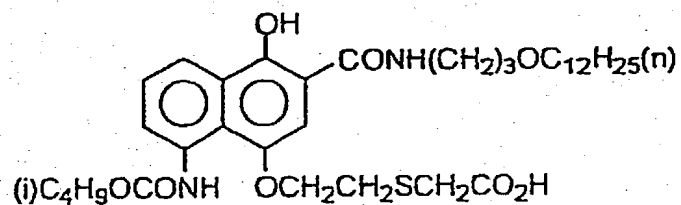
ExC-6



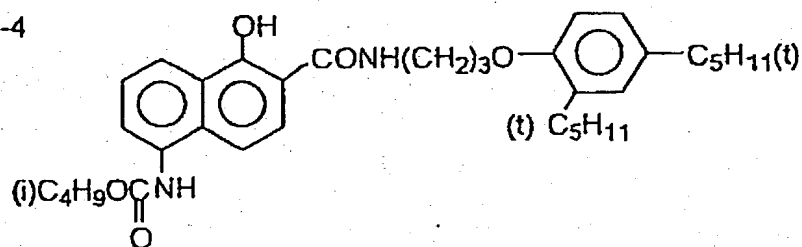
ExC-2



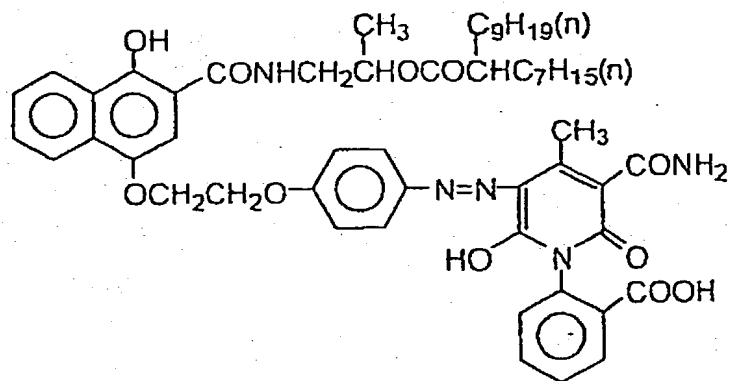
ExC-3



ExC-4



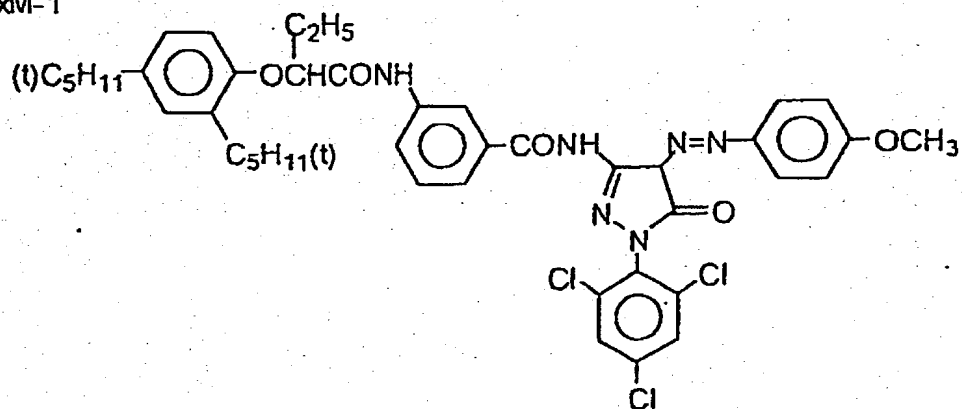
ExC-5



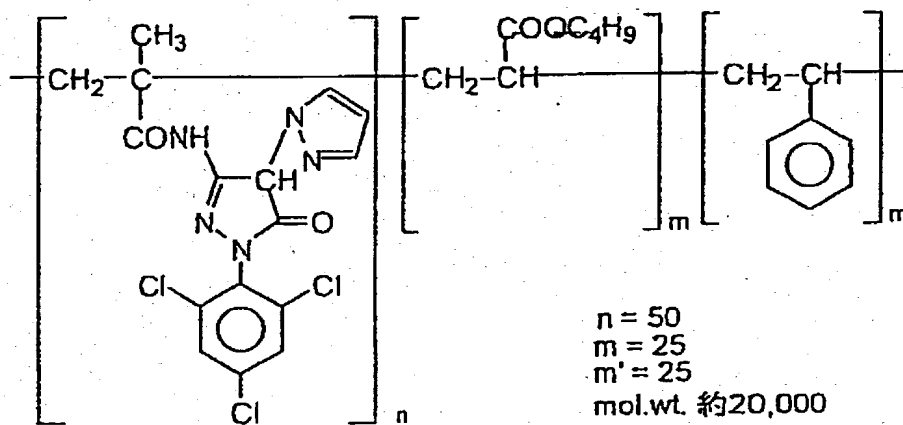
【0 2 5 0】

【化 2 4】

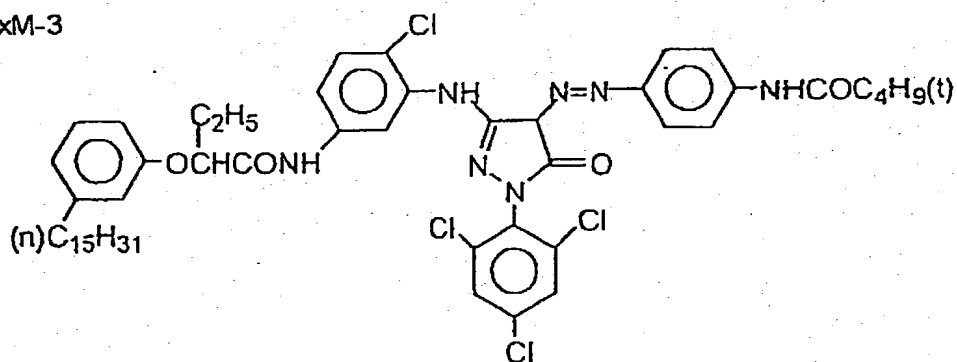
ExM-1



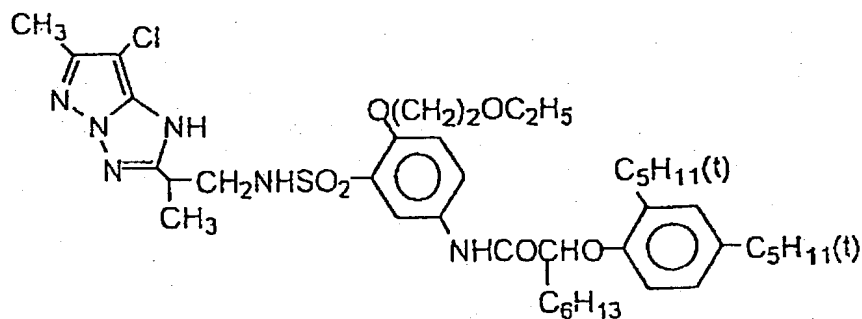
ExM-2



ExM-3



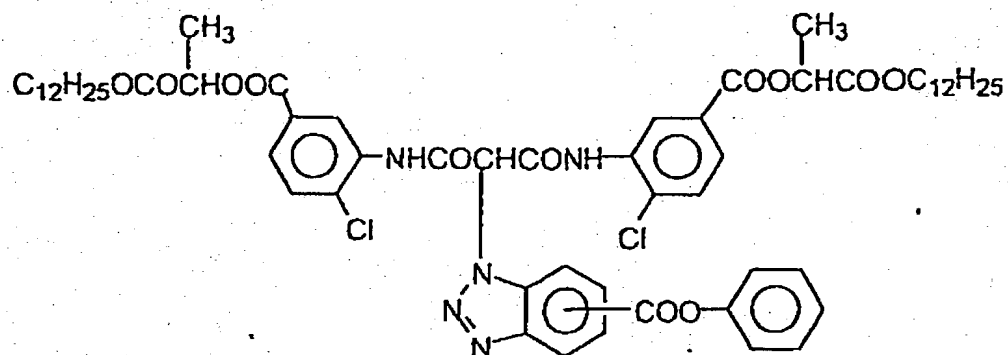
ExM-4



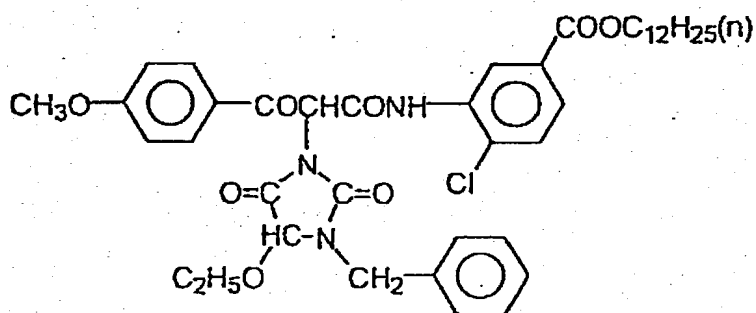
【 0 2 5 1 】

【 化 2 5 】

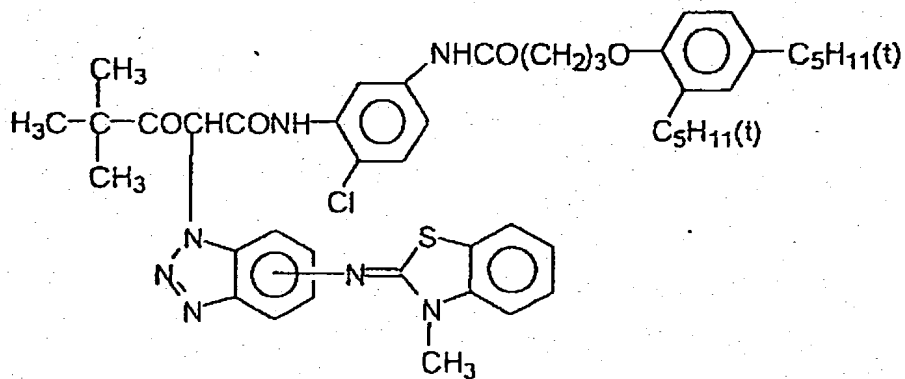
ExY-1



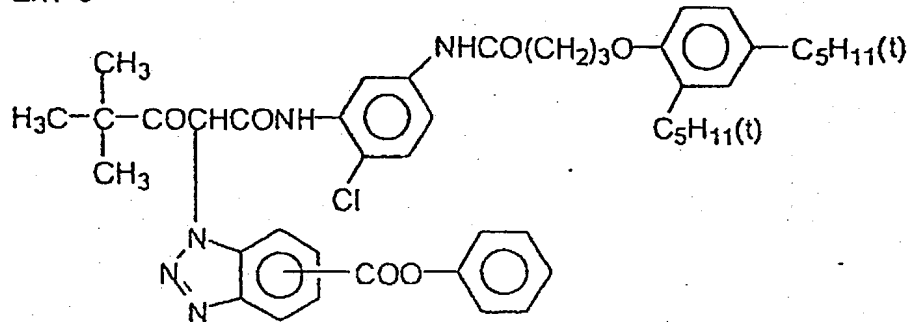
ExY-2



ExY-5



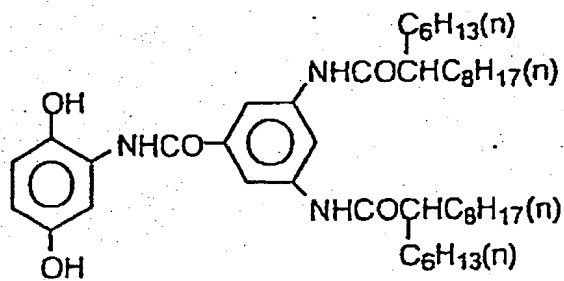
ExY-6



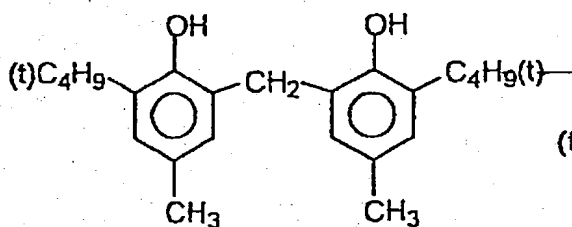
【 0 2 5 2 】

【化 2 6】

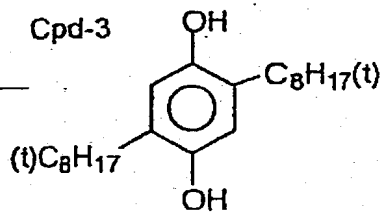
Cpd-1



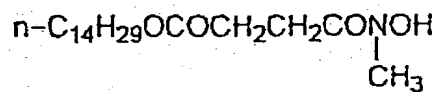
Cpd-2



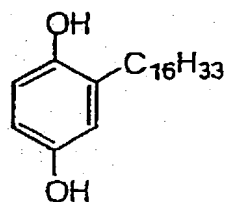
Cpd-3



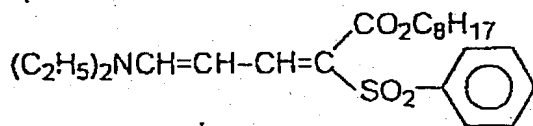
Cpd-4



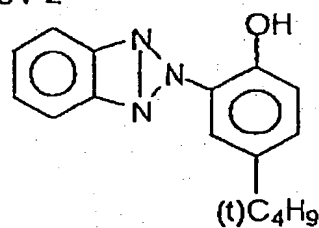
Cpd-5



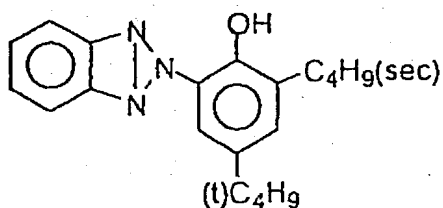
UV-1



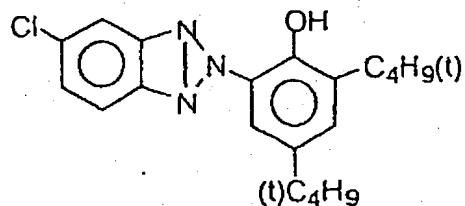
UV-2



UV-3



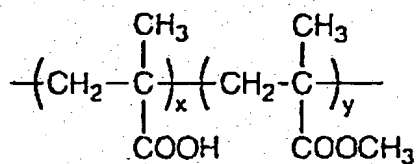
UV-4



【 0 2 5 3 】

【化 2 7】

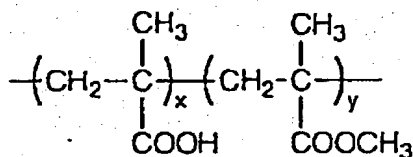
B-1



$x/y=10/90$  (重量比)

平均分子量：約35,000

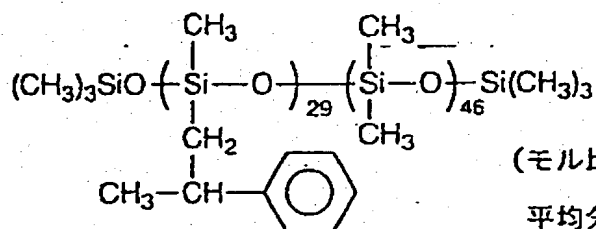
B-2



$x/y=40/60$  (重量比)

平均分子量：約20,000

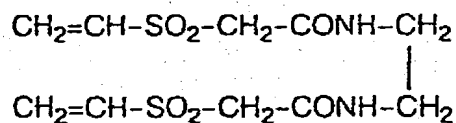
B-3



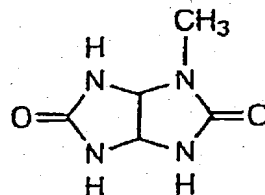
(モル比)

平均分子量：約8,000

H-1



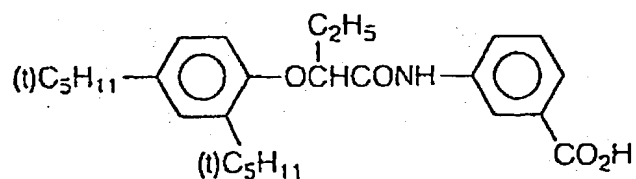
S-1



HBS-1 トリクレジルホスフェート

HBS-2 ジー n - ブチルフタレート

HBS-3



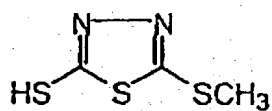
HBS-4 トリ (2 - エテルヘキシル) ホスフェート

【 0 2 5 4 】

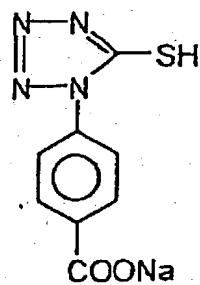


【化 2 8】

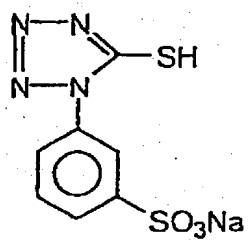
F-1



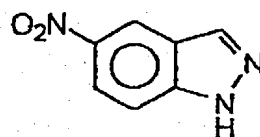
F-2



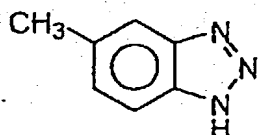
F-3



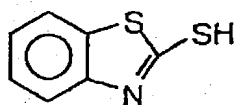
F-4



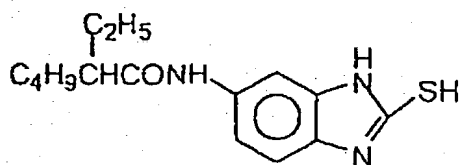
F-5



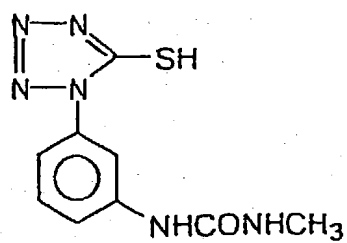
F-6



F-7



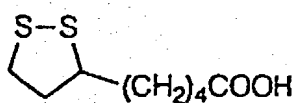
F-8



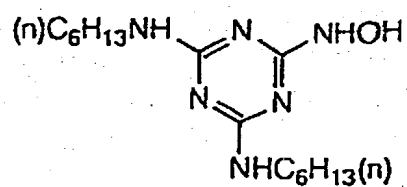
【 0 2 5 5 】

【化 2 9】

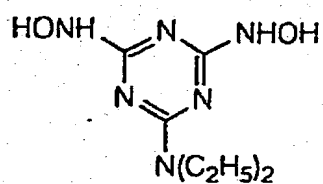
F-9



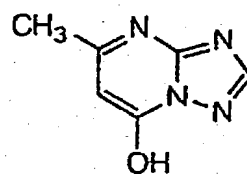
F-10



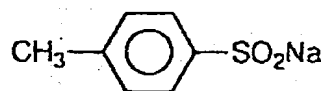
F-11



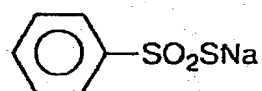
F-12



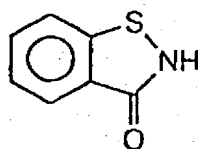
F-13



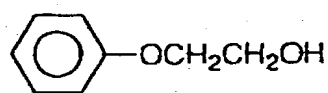
F-14



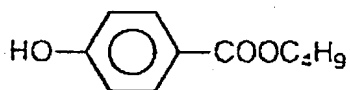
F-15



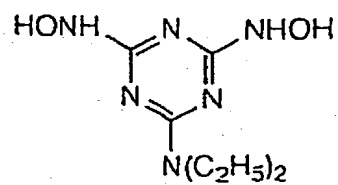
F-16



F-17



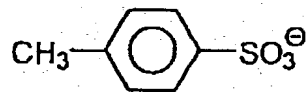
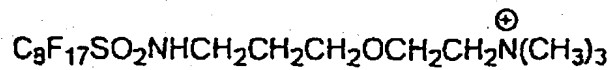
F-18



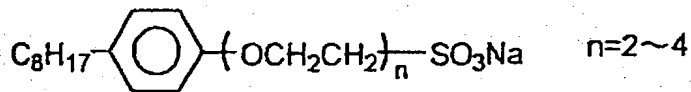
【 0 2 5 6】

【化 3 0】

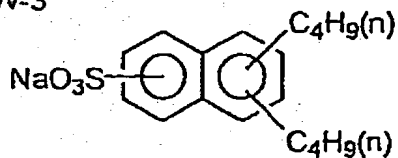
W-1



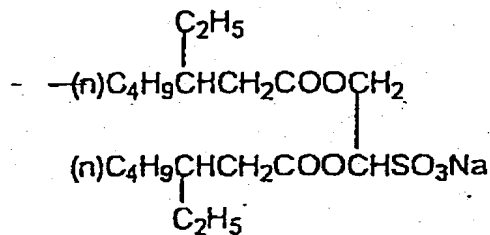
W-2



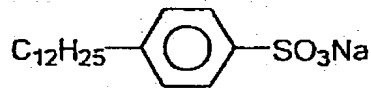
W-3



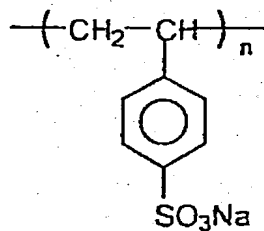
W-5



W-4

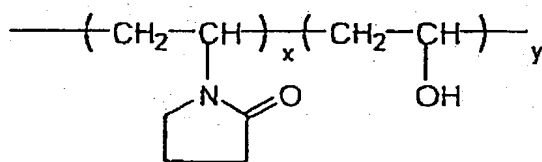


B-4



平均分子量：約750,000

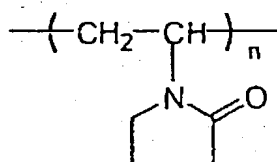
B-5



$x/y=70/30$  (重量比)

平均分子量：約17,000

B-6

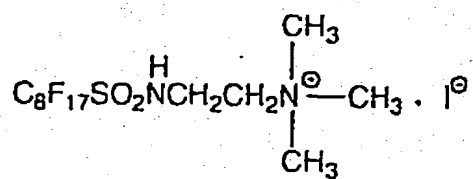


平均分子量：約10,000

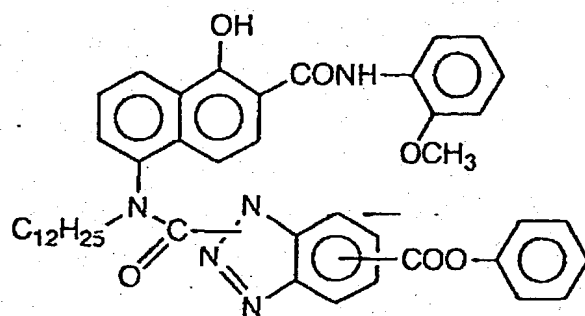
【0 2 5 7】

【化 3 1】

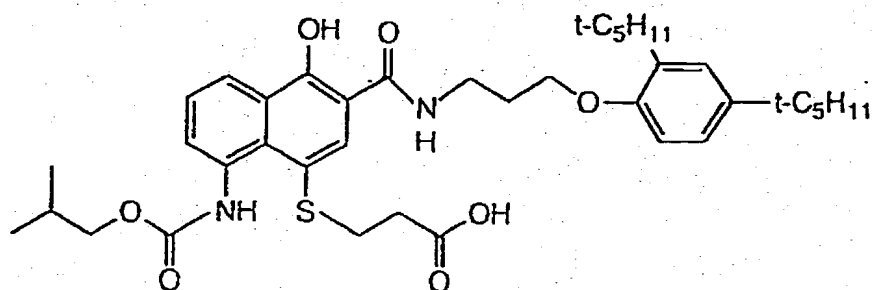
W-6



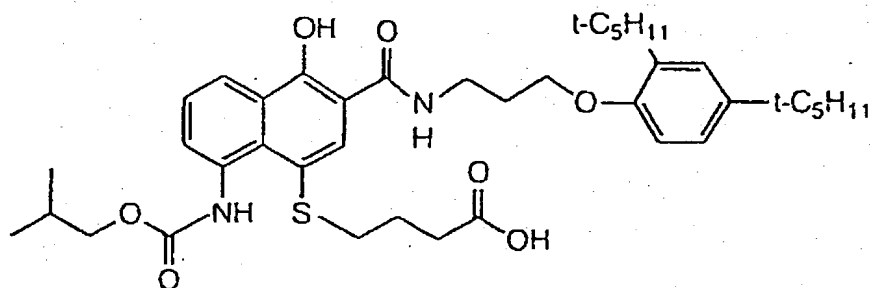
Cpd-6



Cpd-7



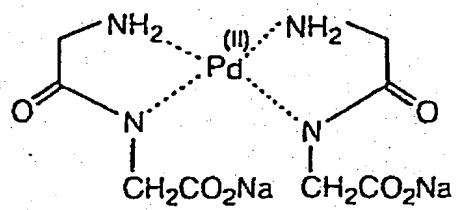
Cpd-8



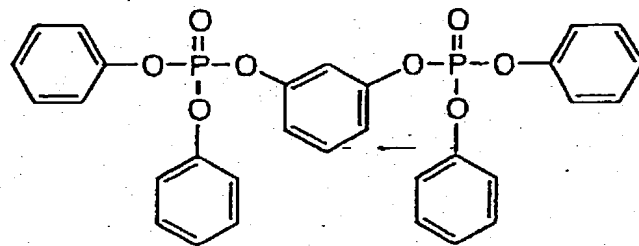
【0 2 5 8】

【化 3 2】

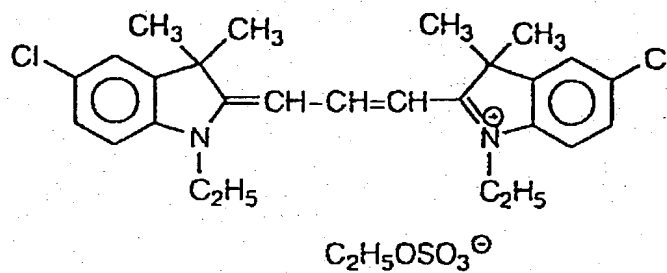
Cpd-9



HBS-5



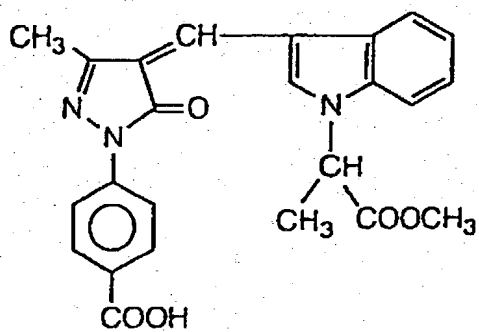
ExF-1



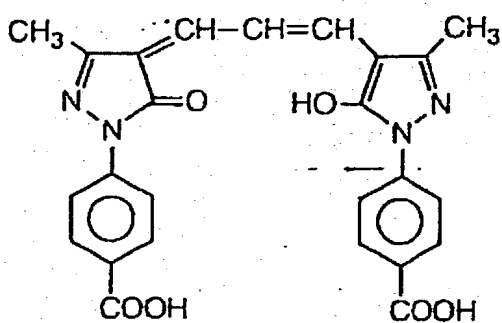
【 0 2 5 9】

【化 3 3】

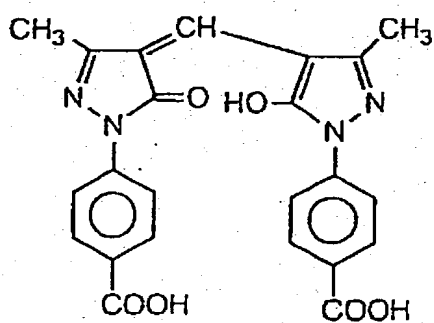
ExF-2



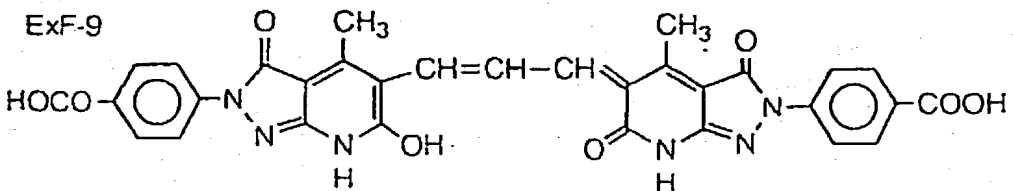
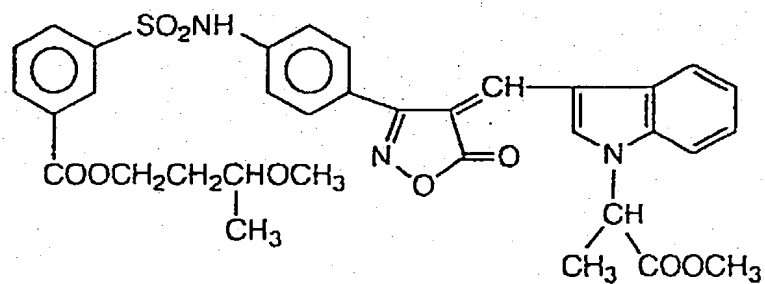
ExF-4



ExF-5



ExF-7



【 0 2 6 0 】

以上の通りに作成したカラーネガ感光材料を、試料 1 0 1 とする。

### 【0 2 6 1】

以上のように調製したカラーネガフィルム試料 1 0 1 を I S O 1 0 0 7 規格に従った 2 4 0 - 2 5 E x ( 2 5 枚撮りのパトローネ入り) の A P S の形態に加工して使用した。

### 【0 2 6 2】

## 2. 現像処理

### (1) 本発明例 - 1 の現像処理

本発明の方法の現像処理及び画像情報読み取り装置として図 2 に示したローラーコート方式の塗り付け現像と加熱ドラム方式の接触加熱を組み合わせた現像装置を使用した。加熱ドラムの回転速度が間粉 1 回転で、したがってカラーフィルムがドラムに接触している加熱時間は 3 0 秒である。ドラムは電熱加熱によってその表面温度が 8 0 ℃ に調整されている。

### 【0 2 6 3】

したがってこの装置におけるカラーフィルムの流れは、次のようになる。すなわちカラーフィルムは、フィルム装填室 2 0 0 から矢印 A の方向に送り出され、図示しない塗布ローラーに接しながら感光層面が現像液槽 ( ギーサー ) の液面に 5 秒間接しながら塗り付け塗布が行われたのち、カバーフィルムに感光層面を覆われた形で加熱ドラムの周囲を時計方向に回転しながら加熱を受ける。剥離用ローラー 1 7 5 においてカバーフィルムから離れたフィルムは、ガイドローラー 1 7 7 により搬送経路に従って第一画像情報読み取り部 1 1 2 に到着して反射光による第一画像情報の読み取りが行なわれ、次いで第二画像情報読み取り部 1 1 4 に到達して透過光による第二画像情報の読み取りが行なわれる。

### 【0 2 6 4】

上記の本発明例 - 1 の現像液は、下記の組成の粘性現像液である。

(発色現像液)

処方量 (g)

ジエチレントリアミン五酢酸

4. 0

4、5 - ジヒドロキシベンゼン - 1、3、- ジスルホン酸ナトリウム

0. 5

ヒドロキシルアミン	1 5 . 0
亜硫酸ナトリウム	9 . 0
ジエチレングリコール	17.0
炭酸カリウム	59.0
エチレン尿素	5.5
臭化カリウム	1.4
2-メチル-4-[N-エチル-N-( $\beta$ -ヒドロキシエチル) アミノ] アニリン硫酸塩	15.0
ヒドロキシメチルセルロース	6.0
水を加えて	1.0 リットル
p H (水酸化カリウムと硫酸にて調整)	

10.50

なお、ヒドロキシメチルセルロースは、処方量を 1 0 % NaOH 水溶液 1 5 ミリリットルに十分に混和してから添加した。

【 0 2 6 5 】

## (2) 比較例-1

本発明例-1 に用いた現像済み試料の画像読み取り情報を利用することなく、通常のプリンタープロセサーで露光と現像を行って得たカラープリントを比較例-1 とした。

## (3) 比較例-2

図 2 の加熱ドラムつき現像装置の加熱ドラムを室温状態 (約 2 5 °C) とし、フィルムがドラムに接している現像中にドラムの回転を 1 7 0 秒停止することによってドラム走行中の時間と併せて 2 0 0 秒の現像を行った以外は、本発明例-1 と同じ方法で塗布現像、画像読み取り、カラープリントの作成を行って比較例-2 とした。

## (4) 参考例 (標準現像の例)

本発明の画像形成方法によって得られる画像品質が、市場で行われる汎用処理 (標準処理) で得られる画像品質と同等であることを示すために参考例として前述した標準処理による現像も行った。標準処理は、下記のカラネガ用現像機と



処理仕様によって現像処理を行った。すなわち、自動現像機としては、富士写真フイルム（株）製自動現像機FP-363SCを用い、処理工程及び処理液組成は以下の仕様のものである。

（処理工程）

工程	処理時間	処理温度	補充量*	タンク容量
発色現像	3分 5秒	38.0℃	20ミリリットル	10.3リットル
漂 白	50秒	38.0℃	5ミリリットル	3.6リットル
定 着(1)	50秒	38.0℃	—	3.6リットル
定 着(2)	50秒	38.0℃	7.5ミリリットル	3.6リットル
安 定(1)	20秒	38.0℃	—	1.9リットル
安 定(2)	20秒	38.0℃	—	1.9リットル
安 定(3)	20秒	38.0℃	30ミリリットル	1.9リットル
乾 燥	1分30秒	60℃		

\* 補充量は感光材料 0.039 m<sup>2</sup> 当たり

【0266】

安定液は（3）→（2）→（1）への向流方式であり、定着液も（2）から（1）へ向流配管で接続されている。尚、現像液の漂白工程への持ち込み量、漂白液の定着工程への持ち込み量及び定着液の水洗工程への持ち込み量は感光材料 0.039 m<sup>2</sup> 当たりそれぞれ 2.5 ミリリットル、2.0 ミリリットル、2.0 ミリリットルであった。また、クロスオーバーの時間はいずれも 6 秒であり、この時間は前工程の処理時間に包含される。

【0267】

以下に処理液の組成を示す。

（発色現像液）	タンク液（g）	補充液（g）
ジエチレントリアミン五酢酸	2.0	4.0
4、5-ジヒドロキシベンゼン-1，3-ジスルホン酸ナトリウム	0.4	0.5
ヒドロキシルアミン	10.0	15.0
亜硫酸ナトリウム	4.0	9.0

ジエチレングリコール	10.0	17.0
炭酸カリウム	39.0	59.0
エチレン尿素	3.0	5.5
臭化カリウム	1.4	—
2-メチル-4-[N-エチル-N-( $\beta$ -ヒドロキシエチル) アミノ] アニリン硫酸塩	4.7	11.4
水を加えて	1.0 リットル	1.0 リットル
pH (水酸化カリウムと硫酸にて調整)	10.05	10.25

【0268】

(漂白液)	タンク液 (g)	補充液 (g)
1, 3-ジアミノプロパン四酢酸第二鉄アンモニウム一水塩	128	180
臭化アンモニウム	50	70
コハク酸	30	50
イミダゾール	20	30
マレイン酸	40	60
水を加えて	1.0 リットル	1.0 リットル
pH [アンモニア水で調製]	4.4	4.0

【0269】

(定着液)	タンク液 (g)	補充液 (g)
重亜硫酸アンモニウム (72%溶液)	20	80
チオ硫酸アンモニウム水溶液 (750 g/リットル)	280 ミリリットル	1000 ミリリットル
イミダゾール	5	45
2-(N,N-ジメチル) エチルアミノメルカプトテトラゾール	1.0	3.0
エチレンジアミン四酢酸	8	12
水を加えて	1.0 リットル	1.0 リットル

p H [アンモニア水、酢酸で調製] 7.0 7.0

【0 2 7 0】

(安定液) タンク液、補充液共通 (単位 g)

p - トルエンスルフィン酸ナトリウム 0.03

p - ノニルフェノキシポリグリシドール

(グリシドール平均重合度 1 0) 0.4

エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩 0.05

1, 2, 4 - トリアゾール 1.3

1, 4 - ビス (1, 2, 4 - トリアゾール - 1 - イルメチル)

ピペラジン 0.75

1, 2 - ベンゾイソチアゾリン - 3 - オン

0.10

水を加えて 1.0 リットル

p H 8.5

### 3. 画像の読み取りと画像処理

先の図 2 で説明した第一及び第二画像情報読み取り部 1 1 2 A、1 1 2 B 及び 1 1 4 で読み取った第一及び第二画像情報を、図 7 で説明したデジタル画像処理部 7 0 でポジ画像を生成しプリントに出力した。

【0 2 7 1】

本発明例 - 1 と比較例 - 2 では、上記の構成で制作された入力用画像を電氣的画像信号に変換し、その信号を入力してポジ画像を作ることができる市販の入力機の例として高速スキャナー／画像処理ワークステーション SP - 1 0 0 0 (富士写真フイルム (株) 製)、市販の出力機の例としてレーザープリンター／ペーパープロセッサ LP - 1 0 0 0 P (富士写真フイルム (株) 製) を使用した。また、SP - 1 0 0 0 P に関しては、前記画像処理が行えるようにプログラムソフトを変更して使用した。

また、標準処理及び比較例 - 1 には、現在一般的な面露光方式の富士写真フイルム (株) 製ミニラボ PP - 1 2 5 7 V を使用した。この装置は、現像処理済みカラーネガを透過してカラーペーパー上に焼き付けが行われる同時全面露光方式

のプリンターが搭載され、フィルターの制御でカラーバランスや焼き付け露光量を調節する現在の市場で普通に行われている方式のプリンタープロセサである。

#### 【0 2 7 2】

本発明例－1、比較例－1及び2、参考例（標準処理）の現像済みフィルムのプリントには、いずれもカラーペーパーとして市販のフジカラーペーパー SUPER FA Type Dを使用し、現像処理は一般用のカラーペーパー処理処方CP－4 8 Sとその処理剤（いずれも富士写真フイルム（株）製）を用いて行った。

#### 【0 2 7 3】

#### 4. 写真特性試験の方法

各試験用フィルムにISO 5 8 0 0（カラーネガフィルムの感度測定法）記載の標準C光源による照明のもとで標準露光量、その1/2のアンダー露光及び標準の4倍のオーバー露光の3水準の露光量で、グレーの壁を背景に人物のスナップ撮影をし、現像処理条件を上記のように変更してカラーネガ現像を行い、得られた画像を上記のように直接あるいは画像読み取り装置を用い画像信号に変換してカラーペーパーにプリントして評価用のカラープリント画像を得た。この評価用画像の階調や色彩度を重点に総合画質を、写真評価を専門とする10人に下記5点法で採点してもらい平均点で評価した。

#### 【0 2 7 4】

非常に劣り、許容できない。・・・・・・1点

やや劣り、許容できない。・・・・・・2点

比較的に劣るが許容できる。・・・・・・3点

比較的に優れ、好ましい。・・・・・・4点

非常に好ましい。・・・・・・5点

#### 【0 2 7 5】

#### 5. 試験結果

試験結果を表4に記載した。表に記した各試験の内容は、上記したが、再掲しておく。

①本発明例－1：上記の処理装置においてディップ方式の粘性現像液塗り付けと

加熱ドラムによる加熱からなる現像工程、第一画像情報の読み取り、第二画像情報の読み取りを行い、第一及び第二の画像情報を画像処理して得た赤、青、緑のデジタル画像情報に変換してその画像情報を、LP-1500SCで焼き付けとカラーペーパー現像を行ってカラープリントを得た。

②比較例-1：（画像処理なし）

本発明例-1の現像済みフィルムを画像情報の読み取りと画像処理を行うことなく面露光方式のPP-1257Vでカラーペーパーを用いて比較用カラープリントを得た。

③比較例-2：（加熱処理なし）

本発明例-1の現像装置を用い、加熱ドラムの温度を室温に設定して200秒の現像を行ったフィルムの第一及び第二の画像情報の読み取りを行い、読み取った画像情報を画像処理して赤、青、緑のデジタル画像情報に変換して、その画像情報を、LP-1500SCで焼き付けとポジ現像処理を行い比較用カラープリントを得た。

④参考例：前記した標準処理処方に従って処理を行ったフィルムを面露光方式のPP-1257Vで焼き付けとカラーペーパー現像を行い参考例カラープリントを得た。

【0276】

【表4】

表 4

処理	処理の内容		撮影時の露光量		
	加熱乾燥	画像処理	-2 絞り	標準露光	+4 絞り
本発明-1	あり	あり	3.8	3.8	3.8
比較例-1	あり	なし	1.5	2.0	1.5
比較例-2	なし	あり	2.0	2.5	2.5
参考例	標準現像	なし	3.6	3.8	3.7

【0277】

表4から判るように、本発明の現像を行ったが、面露光方式のPP-1257

Vで得た比較例-1のカラープリントの画像は、低コントラストで色濃度に低い劣悪画像であった。加熱しない代わりに時間を延長してドラム現像を行って第一と第二の読み取りを行い、画像処理を加えた比較例-2では、改善は認められるが、なおかなり不十分な画像品質であった。加熱ドラムで現像液を供給されたフィルムを加熱現像してから第一画像情報と第二画像情報を読み取って画像処理を行った本発明例-1は、標準処理の参考例とほぼ同等の画像品質を有することが示された。しかも本発明例-1の処理は、塗り付けと加熱だけの短い工程であり、標準処理よりも簡易性と迅速性において優れている。かつ脱銀や安定浴用の処理剤も不要という経済的な利点もあった。

【0278】

## 〔実施例2〕

### (1) 本発明例-2

実施例1における本発明例-1のカラー現像液塗布・加熱工程を下記の黑白現像液塗布・加熱工程に変更した以外は、本発明例-1と同じカラーネガフィルム試料、装置及び方法によって試験を行った。

現像処理処方、温度、時間は、つぎのとおりである。

#### (処理工程)

工程	処理時間	処理温度
黑白現像	10秒	90.0℃

加熱ドラムの表面温度を90℃に設定し、回転速度を毎分3回転とすることによってフィルムの接触加熱時間を10秒に設定した。

#### 〔黑白現像液〕

#### 現像液組成

ニトリローN, N, N-トリメチレンホスホン酸

・5ナトリウム塩 1.5 g

ジエチレントリアミン五酢酸・5ナトリウム塩 2.0 g

亜硫酸ナトリウム 30 g

ハイドロキノン・モノスルホン酸カリウム 20 g

炭酸カリウム 15 g

重炭酸カリウム 12 g

1-フェニル-4-メチル-4-ヒドロキシメチル -3-ピラゾリドン	1.5 g
臭化カリウム	2.5 g
チオシアン酸カリウム	1.2 g
ヨウ化カリウム	2.0 mg
ジエチレングリコール	13 g
ヒドロキシメチルセルロース	6.0 g
水を加えて	1.0 リットル
pH (水酸化カリウムと硫酸にて調整)	10.60

なお、ヒドロキシメチルセルロースは、処方量を 10%NaOH 水溶液 15 ミリットルに十分に混和してから添加した。

#### 【0279】

##### (2) 比較例-3

本発明例-2 に用いた現像済み試料の画像読み取り情報を利用することなく、通常のプリンタープロセサーで露光と現像を行って得たカラープリントを比較例-3 とした。

##### (3) 比較例-4

図2の加熱ドラムつき現像装置の加熱ドラムを室温(約 25℃)に、またその回転速度を3分で1回転に設定し、フィルムの加熱ドラムへの接触時間を90秒とし、現像液を黑白現像液とした以外は、本発明例-1と同じ方法で塗布現像、画像読み取り、カラープリントの作成を行って比較例-4とした。

#### 【0280】

処理終了後、本発明例-2及び比較例-3と4の各試料を実施例-1同様の方法で画質評価を行った。

試験結果を表5に記載した。

#### 【0281】

【表 5】

表 5

処理	処理の内容		撮影時の露光量		
	加熱乾燥	画像処理	- 2 絞り	標準露光	+ 4 絞り
本発明 - 2	あり	あり	3 . 8	4 . 0	4 . 0
比較例 - 3	あり	なし	2 . 0	2 . 0	1 . 7
比較例 - 4	なし	あり	2 . 5	2 . 5	2 . 0

## 【 0 2 8 2 】

表 5 に示すように、本発明例 - 2 の試料は、表 4 に前記した参考例と同じ十分の画質であるのに対して、比較例 - 3 と 4 は、いずれも不満足な評価結果であった。

また表 4 に示したカラー現像液を用いた本発明例 - 1 と表 5 の黒白現像液を用いた本発明例 - 2 の比較から、黒白現像液を用いる方が現像処理も迅速であって、得られた画像品質もかぶりの少ないことを反映してよい評価を得ている。

## 【 0 2 8 3 】

## 〔実施例 3〕

実施例 3 は、現像処理ウェッブを使用した本発明の例である。

図 2 に示した現像装置において、塗り付け塗布部 2 0 6 を廃し、代わりにカバーフィルム 1 7 4 の送り出しローラー 1 7 8 と送り出し検出機構 2 0 4 との間に塗り付け塗布部 2 0 6 と同じ構造の塗り付け塗布部を設けてカバーフィルムがこの塗り付け塗布部を通過することによって現像液を吸収した現像処理ウェッブとなるように改造した。なお、カバーフィルムにも厚み 2 0 ミクロンの未硬膜ゼラチン層を設けて膨潤時の厚みが 8 0 ミクロンの液膜となるようにした。また、加熱ドラムの回転速度は毎分 2、3 及び 5 回転として加熱現像時間が 1 5、1 0 及び 6 秒とした。現像ウェッブ用の現像液としては、本発明例 - 2 に示した黒白現像液処方、ただし粘性付与剤のヒドロキシメチルセルロースを含まない液を使用した。

上記の変更以外は本発明例 - 2 と同じ方法で試験を行い、結果を評価した。



この試験で得られたカラープリントは、いずれも実質的に本発明例 2 と同等であった。また、現像時間が 6 ～ 1 5 秒と大きく異なるのに、実技的には同等のカラープリントが得られたことは、本発明の画像形成方法が現像液の供給量が限定されていることや、画像処理が行われることによって画像品質に対する加熱現像条件のラチチュードが広いことを示している。

【 0 2 8 4 】

【発明の効果】

撮影済みカラーフィルムに現像液を供給して、加熱を行い、加熱現像に続いて反射光による画像情報の読み取りと透過光による画像情報の読み取りを行い、両読み取り情報に基づいて赤、青、緑の 2 デジタル画像情報を得る本発明の方法によって、現像処理工程を迅速化することが可能となり、彩度（色濁りがない）や階調の点でも満足な画像品質の画像をえることができる。また、付加的な利点として、処理工程が現像工程のみで脱銀用や安定浴用の処理剤も不要であって資源節減や環境負荷低減にも寄与する。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明の方法の工程の流れを模式的に示すブロック図。

【図 2】

塗り付け塗布と加熱ドラムを併用した塗り付け加熱現像を行う本発明の画像形成方法の一態様に用いる画像形成装置の概略図。

【図 3】

処理液ウェッジと接触加熱を併用した本発明の方法の一態様に用いる画像形成装置の概略図。

【図 4】

赤外線加熱と接触加熱を併用した本発明における加熱現像を行う加熱部の一態様を示す概略図。

【図 5】

第一画像情報読み取り部 1 1 2 の構成を模式的に示すブロック図。

【図 6】

第二画像情報読み取り部 1 1 4 の構成を模式的に示すブロック図。

【図 7】

画像生成部 6 0 の構成を示すブロック図。

【図 8】

デジタル画像処理部 7 0 の構成を示すブロック図。

【符号の説明】

F フィルム

1 1、3 1 光源

1 2、3 2 ミラー

1 4、3 4 光量調整ユニット

1 6、3 6 レンズ

1 5、3 5 CCDエリアセンサ

1 7、3 7 増幅器

1 8、3 8 A/D変換器

1 9、3 9 CCD補正手段

2 0、4 0 ログ変換器

2 1、4 1 インターフェース

6 0 画像生成部

6 1、6 3 メモリ

6 4 線形変換部

6 5 加算部

7 0 デジタル画像処理部

7 1 デジタルカメラ

7 2 スキャナ

7 3 フロッピドライブ

7 4 MO (CD)

7 5 モデム

7 6 画像メモリ

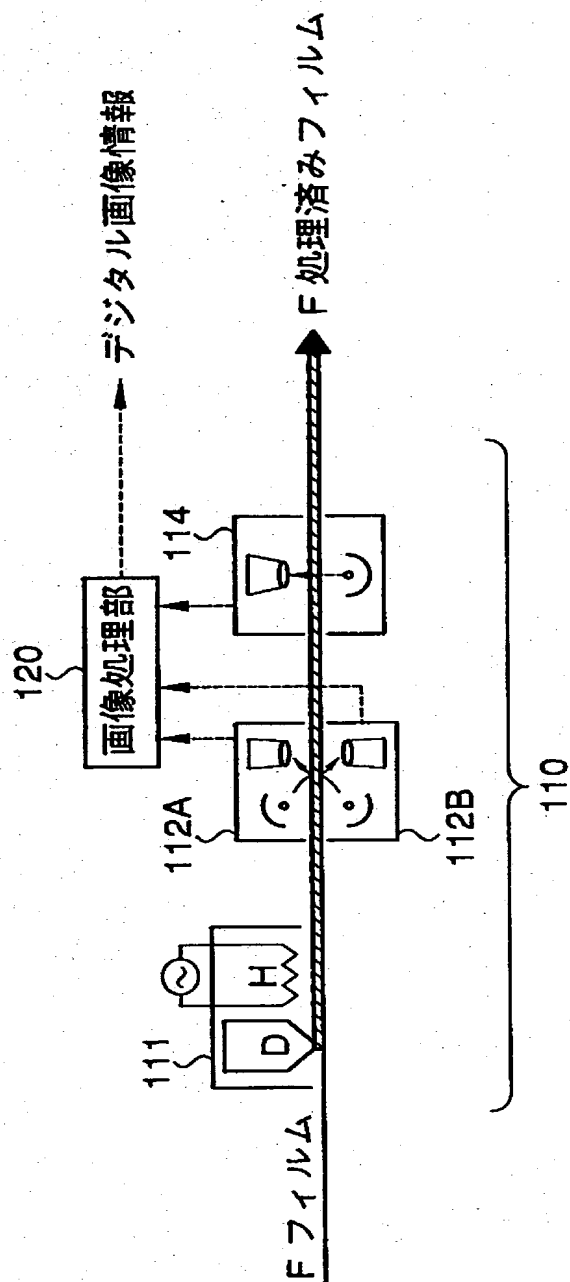
7 7 色階調処理部

- 7 8 ハイパートーン処理部
- 7 9 ハイパーシャープネス処理部
- 1 1 0 フィルム処理及び画像読み取り部
- 1 1 1 現像部
- 1 1 2 A、1 1 2 B 第一画像情報読み取り部
- 1 1 3 透明化処理部
- 1 1 4 第二画像情報読み取り部
- 1 2 0 画像処理部
- 1 2 1 開口部
- 1 2 4、1 2 5、1 2 6 対向ローラー
- 1 2 8 ベルトコンベヤ
- 1 3 1 ローラ
- 1 4 4 ヒートローラ
- 1 6 2、1 6 3 細孔スリット
- 1 6 5 温風加熱器
- 1 8 0 加熱乾燥部
- 1 8 4 温度センサ
- 1 8 5 温度センサ
- 1 8 6 遮蔽板
- 1 8 7 加熱部
- 1 8 8 赤外線ランプ
- 1 8 9 反射板
- 1 9 0 状態調整チャンバー
- 1 9 1 テンションローラ
- 1 9 3 送風乾燥部

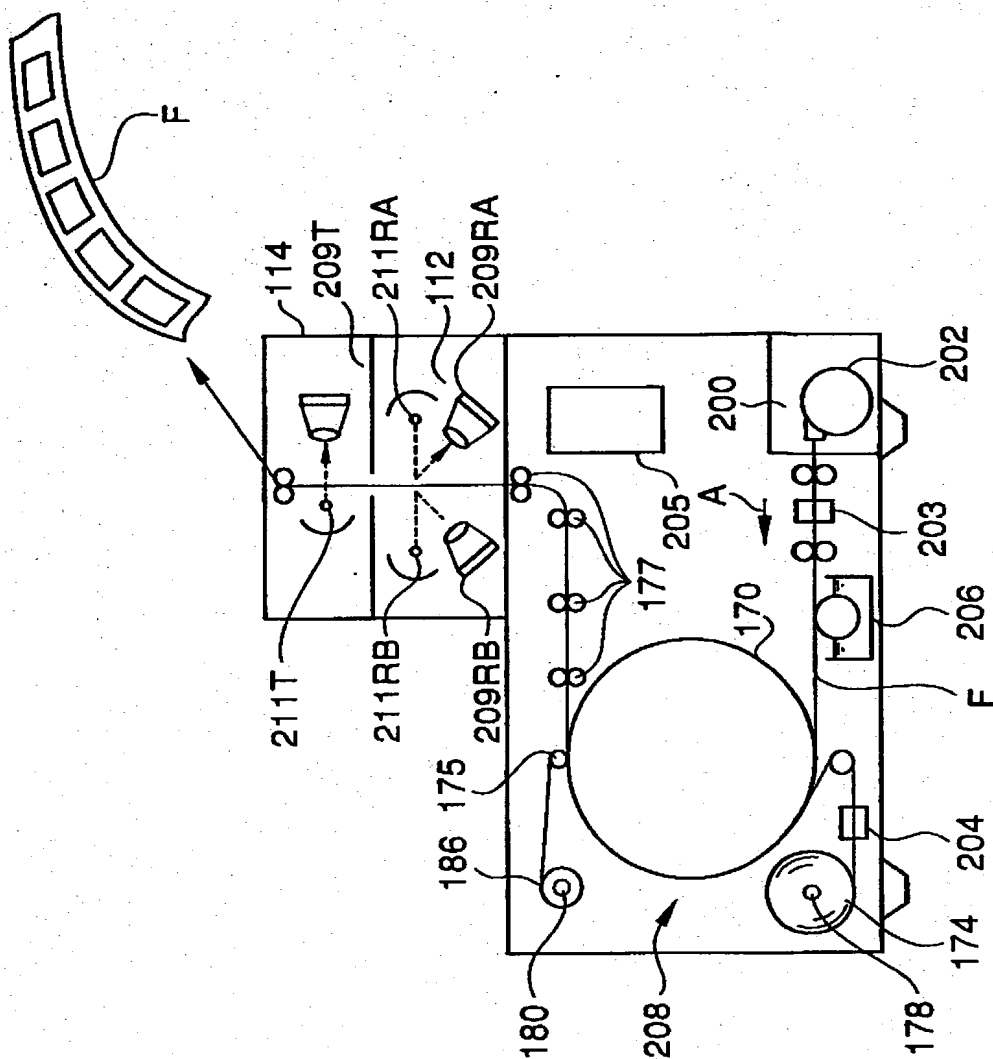
【書類名】

図面

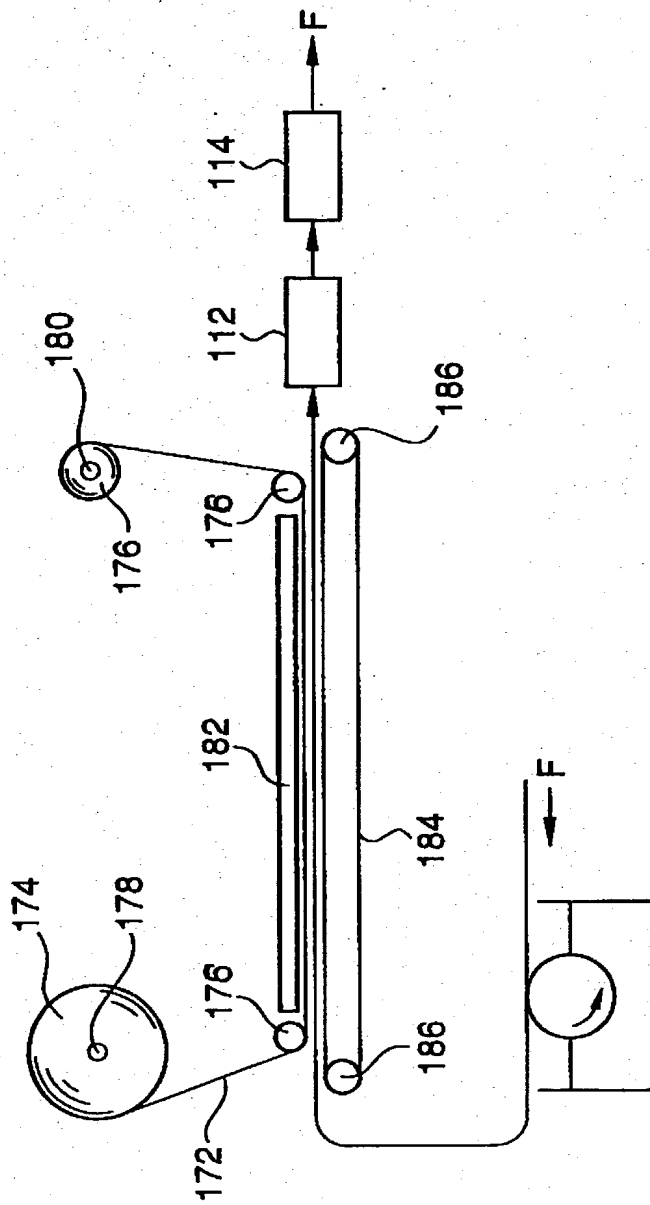
【図 1】



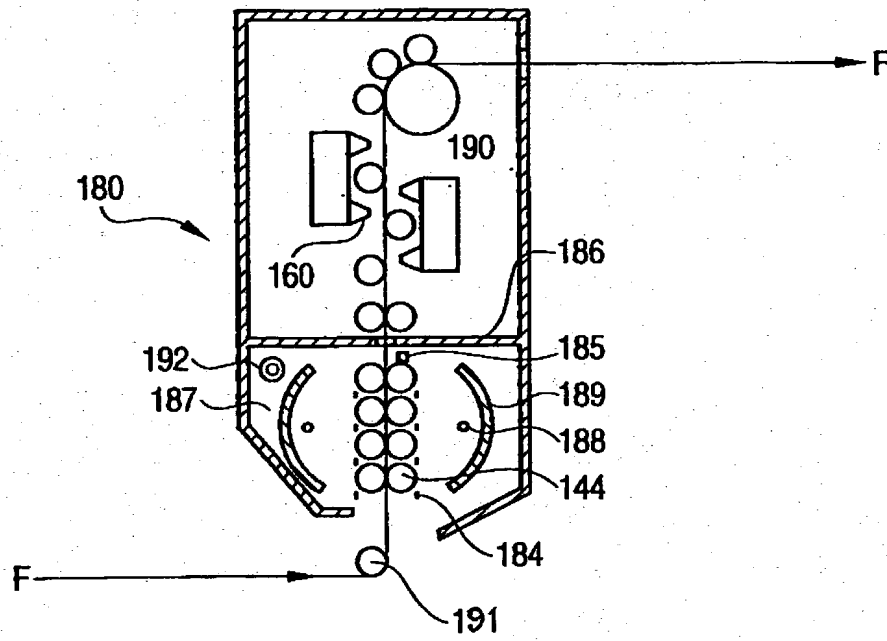
【図 2】



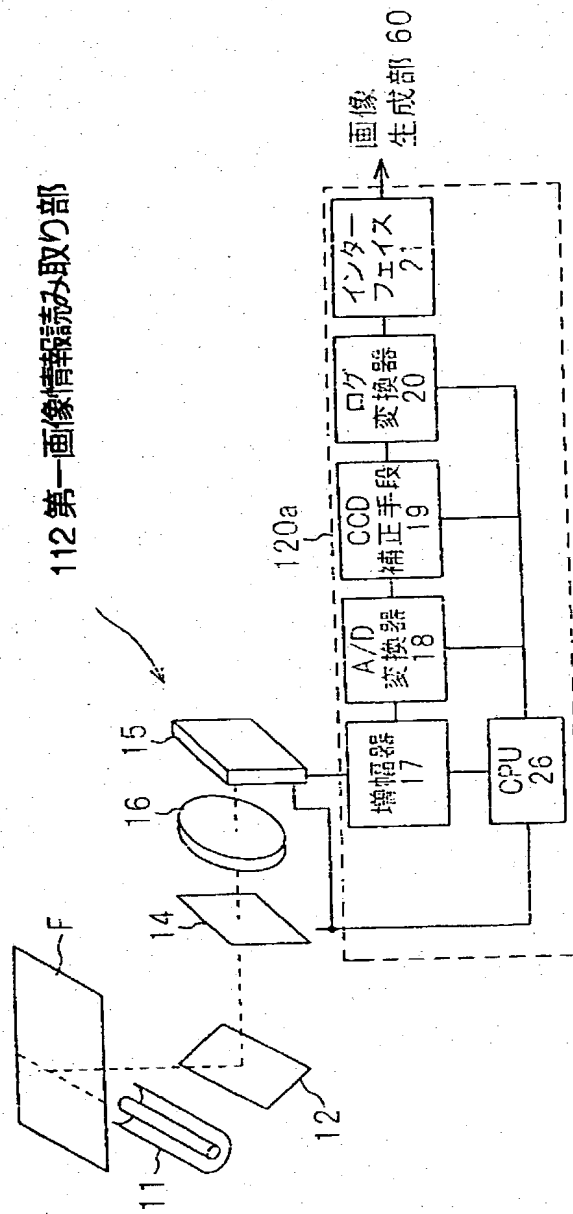
【図 3】



【図 4】

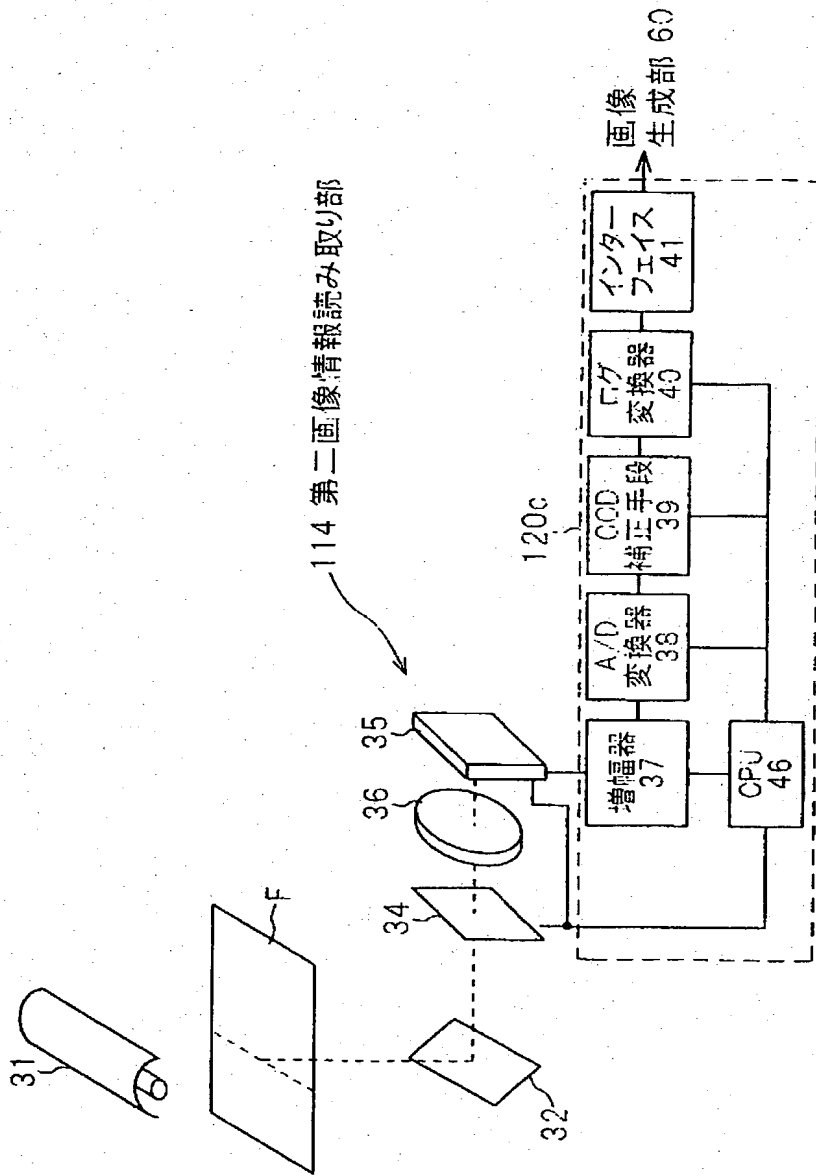


【図5】

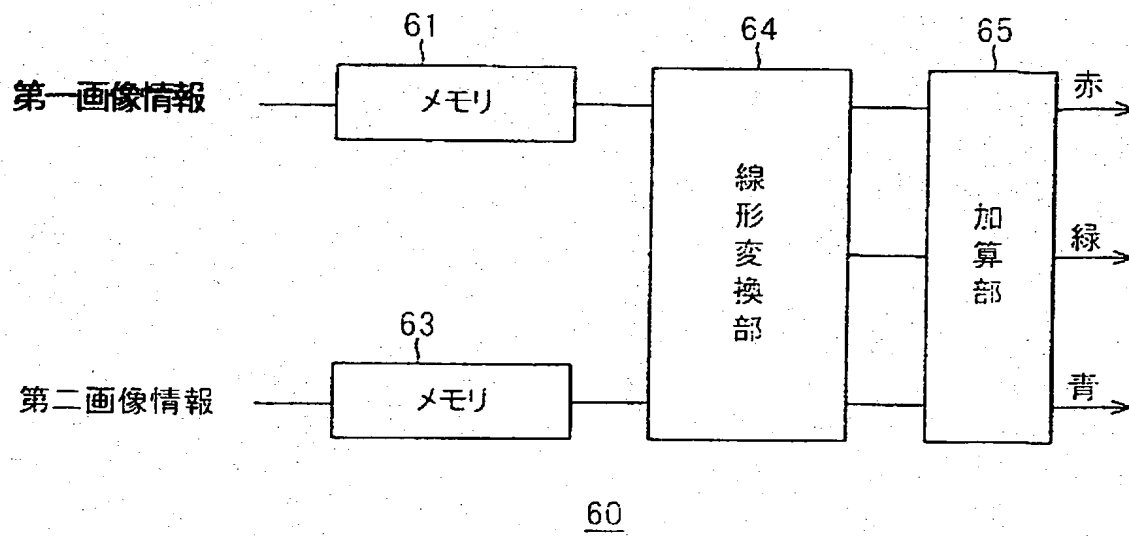




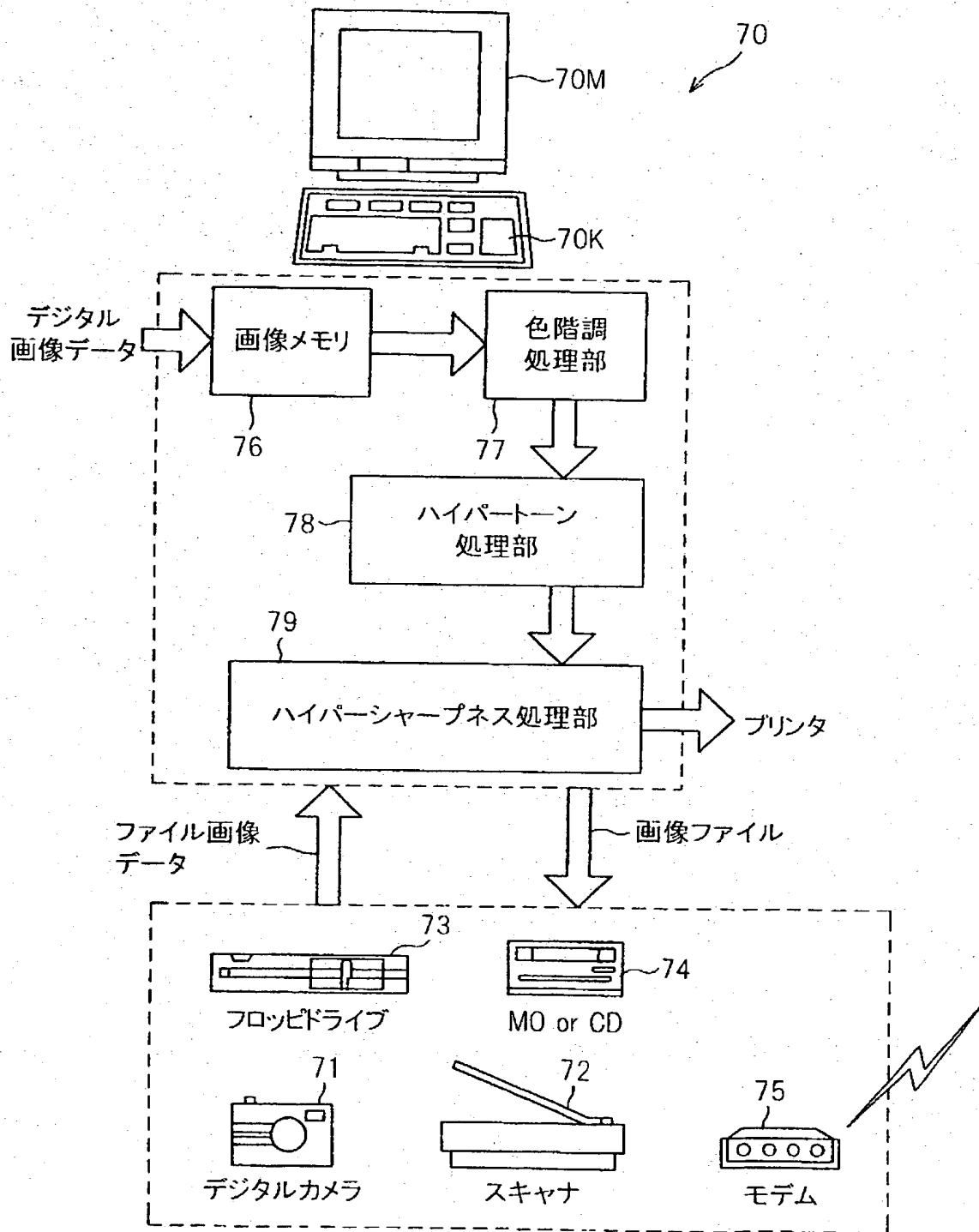
【図6】



【図 7】



【図 8】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 撮影済みカラーフィルムから色濁りの少ないデジタルカラー画像情報を簡易かつ短時間で得られるカラー画像形成方法を提示すること。

【解決手段】 カラー感光材料に現像処理を施し、得られた画像を光電的に読み取り、その画像情報を電氣的なデジタル画像情報に変換する画像形成方法において、（１）現像処理が現像液を感光材料に供給して加熱する現像処理であり、（２）画像情報の読み取りが反射光を利用する読み取りと透過光を利用する読み取りからなり、（３）読み取った両画像情報を電氣的な青、緑、赤のデジタル画像情報に変換するカラー画像形成方法。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000005201]

1. 変更年月日 1990年 8月14日

[変更理由] 新規登録

住 所 神奈川県南足柄市中沼210番地

氏 名 富士写真フイルム株式会社